

SYNTHESEN SUBSTITUIERTER
BICYCLO [3.2.1] OCTA-2,6-DIENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KLAUS WETTER
aus Marl/Westfalen

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

SYNTHESEN SUBSTITUIERTER BICYCLO [3.2.1] OCTA-2,6-DIENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KLAUS WETTER
aus Marl/Westfalen
Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 16.6.1976
Tag der mündlichen Prüfung : 23.6.1976
Berichterstatter : Professor Dr. R.W. Hoffmann
Mitberichterstatter: Professor Dr. G. Maier

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann in der Zeit von März 1974 bis Mai 1976 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg und wurde finanziell in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann möchte ich für das interessante Thema, seine freundliche Unterstützung und die vielfältigen Anregungen sehr herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Theoretischer Teil</u>	
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	7
3.0. Darstellung von Bicyclo[3.2.1] octan-Verbindungen	8
3.1. Darstellung von 8-substituierten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen	10
3.2. Oxidation des Bicyclo[3.2.1] octa-2,6-dien-8-ol zu Bicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien-8-on	13
3.3. Epoxidierung von 7-Acetoxy- bicyclo[2.2.1]heptadien	15
4.0. Synthese in 4-Stellung substituierter Derivate des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien	16
4.1 Phasentransfer-katalysierte Dichlorcarbenaddition an 7-tert.-Butoxybicyclo[2.2.1] heptadien	20
5.0. Ergebnisse der Dichlorcarben- addition	22
5.1. 1,4-Addition von Dihalogen- carbenen an Norbornadien und 7-tert.-Butoxybicyclo[2.2.1] heptadien	24
5.2. Enthalogenierung von 3,4-Di- chlor-8-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien	27
5.3. Überführung der 8-tert.-Butoxy- äther des Bicyclo[3.2.1]octa- 2,6-dien in die Acetate	29

	Seite
5.4.	Umwandlung der Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yl-acetate in die Alkohole 33
5.5.	Oxidation der Alkohole zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on 33
6.0.	Wittig-Reaktion des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on 35
7.0.	Synthese von Vergleichsverbindungen 36
7.1.	4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 36
7.2.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien
7.3.	Bicyclo[3.2.1]oct-2-en 42
8.0.	Verbesserter Zugang zu 3-chlor-4endo/exo-hydroxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 44
8.1.	Bildung und Reaktionen von 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 46
9.0.	Die Konfiguration der Substituenten an den dargestellten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivaten 48
10.0.	Zusammenfassung 50

Experimenteller Teil

11.	Vorbemerkungen	54
12.0.	Darstellung von 4endo-tert.-Butoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en 6endo-carbaldehyd	55
12.1.	8syn-tert.-Butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien	57

	Seite
12.2. 8syn-Acetoxybicyclo[3.2.1] octa-2,6-dien	58
12.3. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien- 8syn-ol	59
12.4. Darstellung von Bicyclo[3.2.1] octa-2,6-dien-8-on	60
12.4.1. Oxidation mit Jones-Reagenz	60
12.4.2. Oxidation mit Jones-Reagenz nach Meinwald	60
12.4.3. Oxidation nach Pfitzner und Moffat	61
12.4.4. Oxidation mit Pyridinium- chlorochromat-(VI) (Corey-Reagenz)	62
12.4.5. Oxidation nach Ratcliffe und Kidehurst	63
12.4.6. Oxidation nach Mukaiyama	63
13.0. Versuche zur Epoxidierung von 7-Acetoxybicyclo[2.2.1]heptadien	64
13.1. Umwandlung von 8syn-tert.- Butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien- 8syn-ol	66
14.0. 8syn/anti-tert.-Butoxy-3,4endo/ exo-dichlorbicyclo[3.2.1]octa- 2,6-dien und 4,4-Dichlor-7tert.- butoxytetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}] octan	67
14.1. 8syn/anti-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien und 7-tert.- Butoxytetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} .0 ^{3,6}] octan	68

	Seite
14.2.	8syn/anti-Acetoxybicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien und 7-Acetoxytetracyclo [3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{3,6}]octan 69
14.3.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien- 8syn/anti-ol und 7-Hydroxy- tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{3,6}]octan 70
14.4.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on Oxidation mit Jones-Reagenz 71 Oxidation nach Pfitzner und Moffat 72
15.0.	Wittig-Olefinierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on 72
15.1.	8-Hydroxy-8-n-butylbicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien 73
16.0.	Bicyclo[3.1.0]hex-2-en- 6endo-carbaldehyd 74
16.1.	4endo/exo-Methoxybicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien 74
16.2.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 76
17.0.	3,4endo/exo-Dichlorbicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien und 4,4- Dichlortetracyclo[3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{3,6}]octan 77
17.1.0.	3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 78
17.1.1.	Enthalogenierung mit Natrium- boranat/Dioxan/Wasser 79
17.2.	Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 80
17.3.	3-Chlor-4endo/exo-hydroxy- bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 81

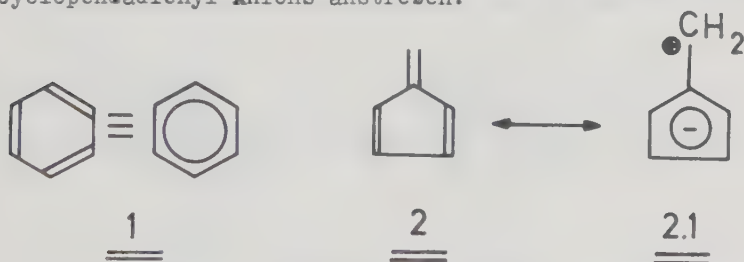
		Seite
17.4.	3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa- 3,6-dien-2-on	83
18.0.	3,4exo-Dichlorbicyclo[3.2.1] oct-2-en	83
18.1.	3-Chlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en	84
18.2.	Bicyclo[3.2.1]oct-2-en	85
19.0.	Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,7}]octanon und 3-Chlortricyclo[3.2.1.0 ^{2,7}]octen-3	85
19.1.	Thermolyse von 3,4endo/exo-Di- chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien	86
20.0.	Darstellung von Methoxy- triäthylzinn	87
20.1.	Darstellung von 3-Buten-2-oxy- triäthylzinn und Umwandlung zu Methylvinylketon	87
20.2.	Darstellung von Pyridinium-chloro- chromat-(VI)	88
	Literaturverzeichnis	89

Theoretischer Teil

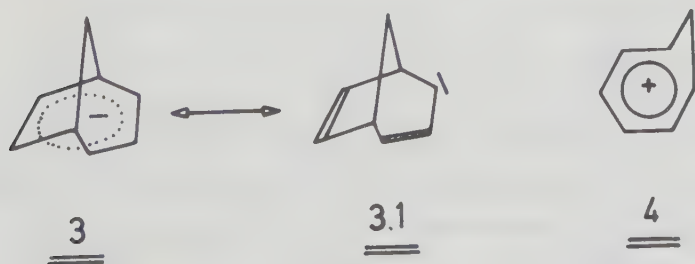
1. Einleitung

Die direkt konjugierte Wechselwirkung dreier Doppelbindungen im Benzol (1) führt zum Grundkörper aller aromatischen Verbindungen. Aber auch, wenn eine der drei Doppelbindungen gekreuzt angeordnet ist, kommt es im Pentafulven (2) zu einer stabilisierenden Wechselwirkung.

In (2) ist das π -Elektronensystem polarisiert, da die π -Elektronen des Fulvens den aromatischen Zustand des Cyclopentadienyl-Anions anstreben.¹⁾



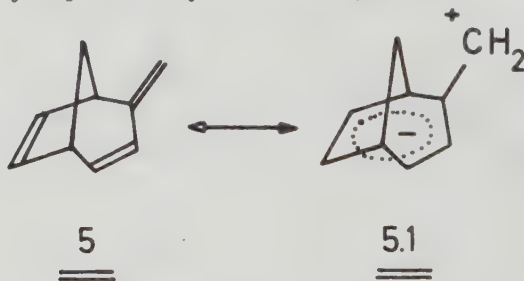
Derartige Wechselwirkungen werden nicht völlig unterbunden, wenn das cyclische π -System in (2) zweimal durch ein sp^3 -C-Atom getrennt wird, wie im Bishomocyclopentadienyl-Anion (3).²⁾



In diesem Carbanion, wie auch im Monohomotropylium-Kation (4),³⁾ tritt Stabilisierung durch "Homoaromatizität" ein.⁴⁾

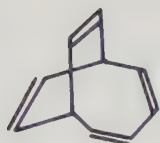
Bei gekreuzter Anordnung der Doppelbindungen an Homoaromaten resultiert ein fulvenartiges System, z.B. das Bishomopentafulven (5).⁵⁾

In (5) läßt sich eine Wechselwirkung der getrennten π -Teilsysteme in der Polarisierung der semicyclischen Doppelbindungen nachweisen, da das π -Elektronensystem sich dem des Bishomocyclopentadienyl-Anions angleicht.

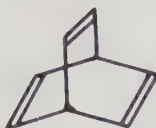


Auch bei der Wechselwirkung dreier π -Teilsysteme in longicyclischer Anordnung⁶⁾ durch den kaum können Moleküle oder Ionen resultieren, die die Möglichkeit zur Ausbildung delokalisierte Molekülorbitale haben.

Größe und Ladungscharakter der π -Einheiten entscheiden darüber, ob ein stabilisiertes (bicycloaromatisches) oder destabilisiertes (antibicycloaromatisches) System in den betreffenden Molekülen oder Ionen erhalten werden kann. So ist den Kriterien des Goldstein-Hoffmann-Konzepts zufolge Bicyclo[4.2.2]deca-teraen (6) bicycloaromatisch und das Barrelen (7) antibicycloaromatisch:



6



7



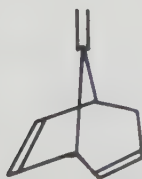
8

Von den geladenen Systemen sollte z.B. (8) eine bicycloaromatische Stabilisierung besitzen.

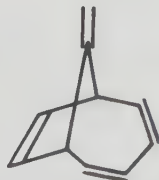
Bei gekreuzter, cyclischer Anordnung eines der π -Systeme von bicycloaromaten sollten wiederum fulvenartige Gebilde — Bicyclofulvene — entstehen. So konnte in Methylennorbornadien (9) eine Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung nachgewiesen werden, die auf der Wechselwirkung der drei π -Systeme beruht.⁷⁾ Andererseits ließ sich in (10) keine vergleichbare Polarisierung erkennen, was an der veränderten Molekülgeometrie und an der Energielage der wechselwirkenden Orbitale liegen könnte.⁸⁾



9



11



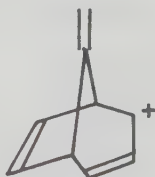
10

Es war daher von Interesse, das dazwischen liegende 8-Methylenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (11) zu erhalten, um es den Untersuchungen in der Reihe der Methylenbicyclen einzufügen.

Besonderes Interesse verdienen die von (11) abgeleiteten geladenen Systeme. So ist das von (11) abgeleitete Anion (12) zu Verbindung (10), das Kation (13) zu Verbindung (9) π -isoelektronisch:



12

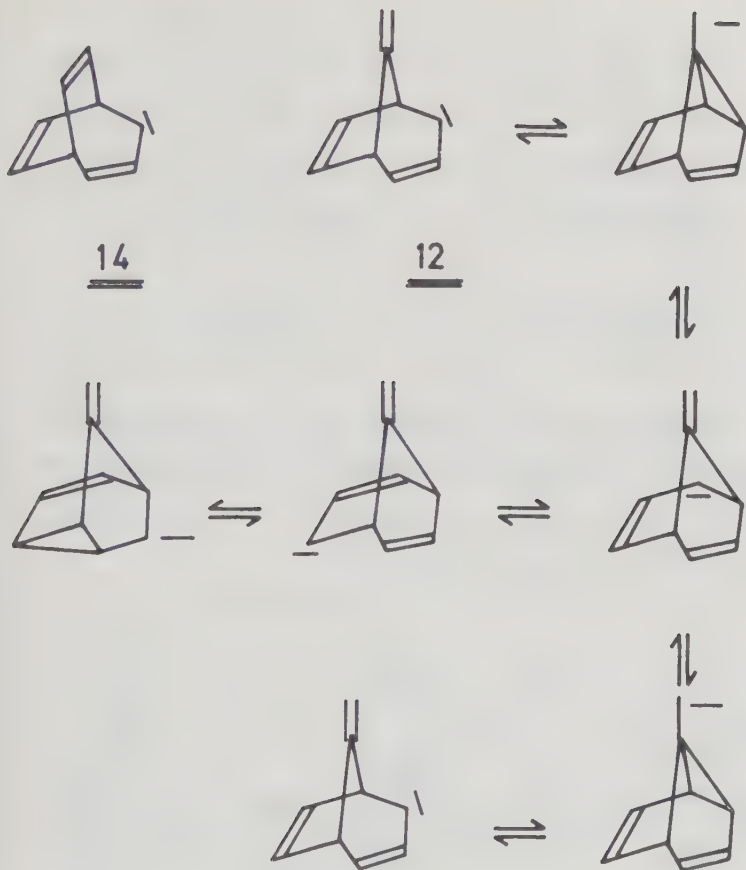


13

Deswegen ist das Ausmaß einer Polarisierung der semi-cyclischen Doppelbindung in (12) und (13) als Folge einer longicyclischen Wechselwirkung von Interesse.

Weitere Beachtung verdient das Carbanion (12), das wie Derivate von (13)¹⁰⁾ entartete Umlagerungen eingehen könnte. Während die zur Entartung führenden Prozesse bei Carboniumionen gut untersucht sind^{11,12)}, liegen nur wenig Befunde aus dem Bereich der Carbanionen vor.¹³⁾

Wie das bereits bekannte Bicyclo[3.2.2]nonatrien-2-yl-Anion (14)¹⁴⁾ sollte das Carbanion (12) zu einer siebenfachen Entartung neigen, sofern der Umlagerungsvorgang zum Zuge kommt, der hier kurz illustriert sei:



Im Falle dieser degenerierten Umlagerung vom Typ der Homoallyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung¹⁵⁾ würden alle Kohlenstoffatome des C₇-Perimeters äquivalent.

Eine gleichartige Situation ergibt sich beim Anion (16) des Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8-on (15), das ebenso wie (3) durch bishomoaromatische Wechselwirkung stabilisiert sein könnte.

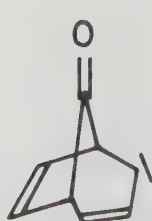


15



16

Sofern die negative Ladung mit der β -ständigen Carbonylgruppe in Wechselwirkung tritt, könnte das Anion unter Homoienolatbildung eine degenerierte Carbanionen-Umlagerung ebenso wie (12) eingehen: ¹⁶⁾



16



17

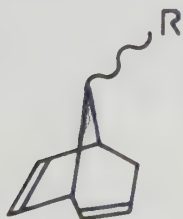


Durch diese Homoenolisierung gewinnt das Anion (16) eine Symmetrieebene. Durch Öffnung des Homoenolats nach der anderen Seite verschiebt sich die Carbonylgruppe über dem C₇-Perimeter, so daß in einer Sequenz von Homoenolisierungen die Carbonylbrücke über dem C₇-Perimeter rotiert. Das Anion gewinnt im Zeitmittel C₇-Symmetrie.

Die bisher untersuchten β -Enolisierungen¹⁷⁾ — Homoenolisierungen¹⁸⁾ — wurden an Ketonen gesättigter Ringsysteme durchgeführt. Die hier geschilderte Umlagerung, die durch β -Anionisierung eingeleitet wird, könnte durch anchimere Beteiligung zweier Doppelbindungen erleichtert werden.

2. Aufgabenstellung

Ausgehend von 8-substituierten Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dienen (18) sollten im Rahmen dieser Arbeit das Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8-on (15) und daraus das 8-Methylenbicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (11) dargestellt werden, um die davon abgeleiteten Anionen zu erzeugen und deren Umlagerungen zu untersuchen.



18



15



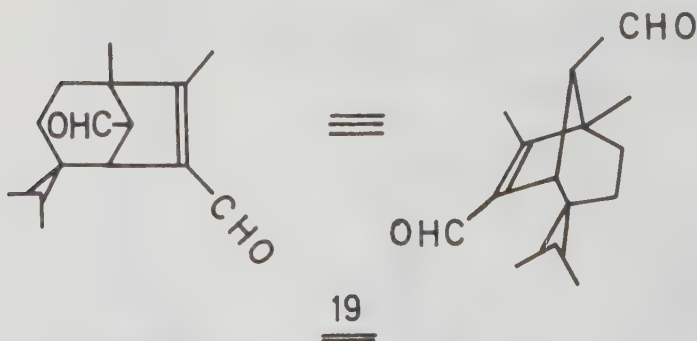
11

Die direkte Anionisierung Von (15) als auch von (11) dürfte allerdings mit Schwierigkeiten verbunden sein. Es sollten deswegen geeignete Vorstufen von (15) und (11) dargestellt werden, die an C-4 solche Substituenten tragen, die eine schonenae Anionisierung ermöglichen sollten.

3.0. Darstellung von Bicyclo [3.2.1] octan-Verbindungen

Zahlreichen substituierten und annelierten Bicyclo- [3.2.1] octenen und -octanen begegnet man in der Klasse der 15 C-Kohlenstoffgerüste, den Sesquiterpenen.¹⁹⁾ Dementsprechend sind die Bemühungen vielfältig, diese Naturstoffe durch Darstellung verschieden substituierter Bicyclo [3.2.1] octene in die Hände zu bekommen.²⁰⁾

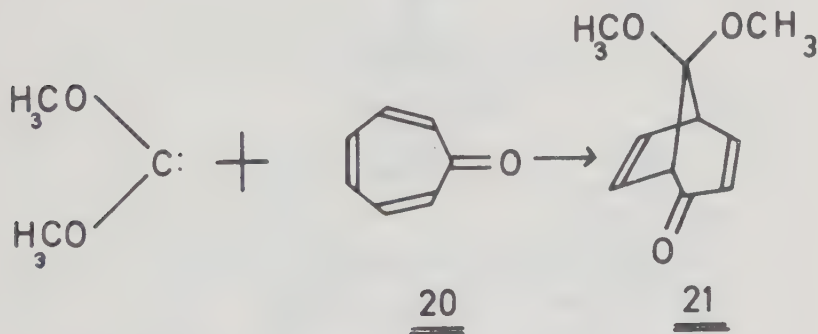
So gelang Gorey die Synthese des Helminthosphoral (19), eines vierfach substituierten Bicyclo [3.2.1] oct-6-en, das zusätzlich an C-8 in syn-Stellung eine Formylgruppe trägt.²¹⁾



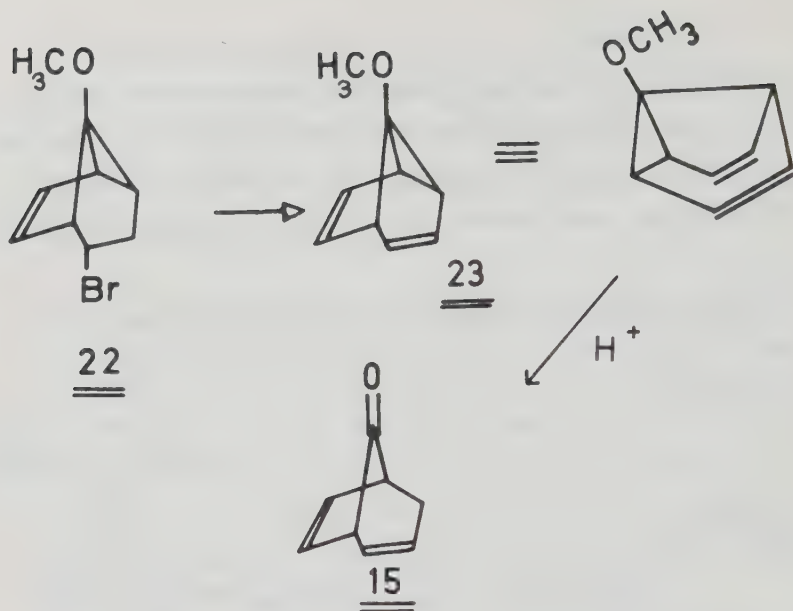
Zur Darstellung zweifach ungesättigter Derivate des Bicyclo [3.2.1] octan finden sich in all diesen Arbeiten keine Hinweise.²²⁾

Solche Verbindungen wurden bisher einmal nach Klumpp aus Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten und zum anderen über Dichlorcarben-Addition an Norbornadien gewonnen. Die kürzlich erfolgte 1,4-Addition des Dimethoxycarben an Tropon (20) macht weitere Derivate des bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien zugänglich.²³⁾

Die Ketalfunktion in (21) sollte die Darstellung sowohl des 1,3-Diketons als auch der 4,8-Dimethylenverbindung ermöglichen.

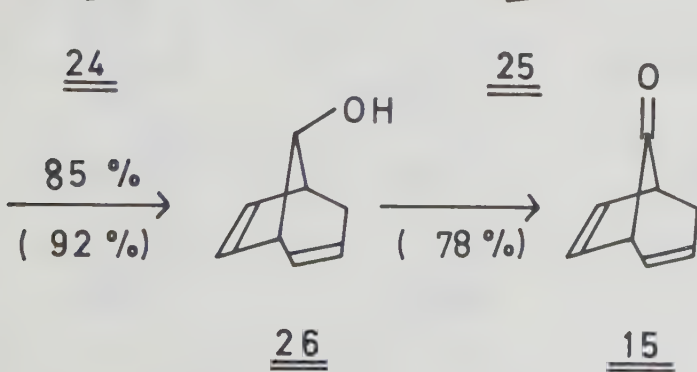
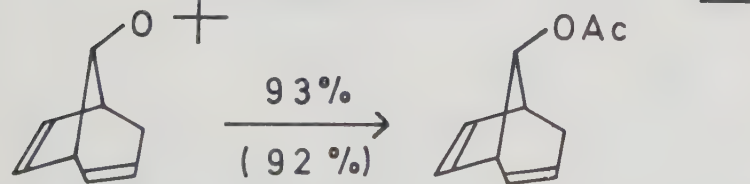
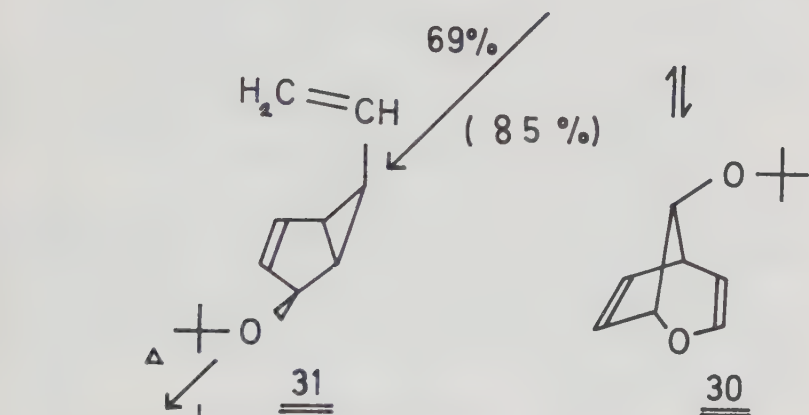
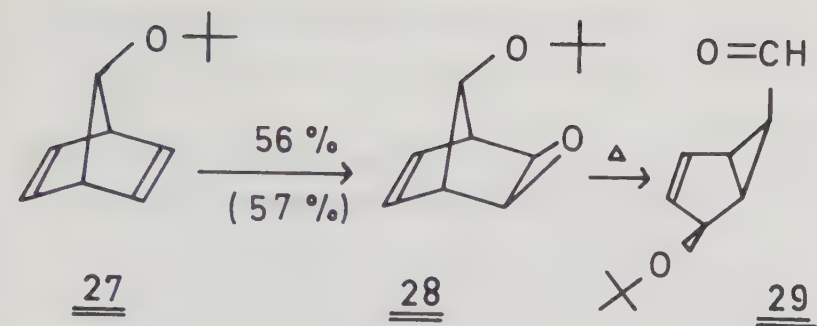


Ebenso sollte durch eine säurekatalysierte Umwandlung des Methoxysemibullvalen (23) das von uns gesuchte Keton (15) erhalten werden können. Ausgangswege zu Methoxysemibullvalen (23) werden derzeit in unserem Arbeitskreis untersucht.²⁴⁾



3.1. Darstellung von 8-substituierten bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dienen

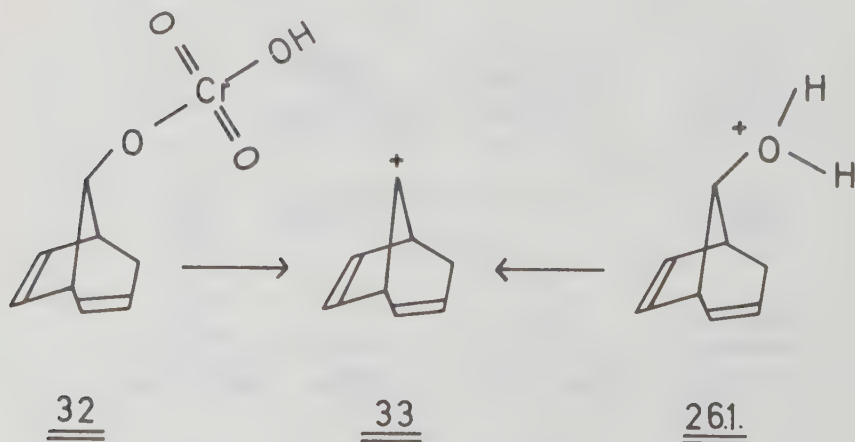
8-substituierte bicyclo [3.2.1] octa-2,6-diene und vor allem das hier interessierende Keton (15) wurden erstmalig von Klumpp dargestellt. Er erhielt ausgehend von 7-tert.-butoxynorbornadien (27) über eine Divinylcyclopropan-Umlagerung²⁵⁾ die Bicyclo [3.2.1] octa-dien-Derivate (24) bis (15) auf folgendem Wege:^{26,27)}



Die Darstellung des bicyclischen Alkohols (26) ließ sich gut nachvollziehen, wobei die in Klammern angegebenen Ausbeuten erhalten wurden. (vergl. Reaktionsschema I) Wurde die Wittig-Olefinierung von (29) zu (31) mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und gereinigtem Phenyllithium durchgeführt, so konnte die Synthese des bicyclischen Äthers (24) nach zweistündigem Erhitzen auf 200°C bis zu einer Ausbeute von 85% verbessert werden.

Die weiteren Umsetzungen zum Acetat (25) und zum Alkohol (26) verliefen wie von Klumpp beschrieben.

Die Oxidation des Alkohols (26) zum Keton (15) mit Jones-Reagenz²⁸⁾ verlief mit einer Ausbeute von 33% nur unbefriedigend. Die stark sauren Bedingungen der Jones-Oxidation könnten durch Ionisierung des protonierten Alkohols (26.1) oder des entsprechenden Chromsäureester (32) zu Nebenreaktionen geführt haben, die die Bildung des Ketons (15) zurückdrängen.²⁹⁾

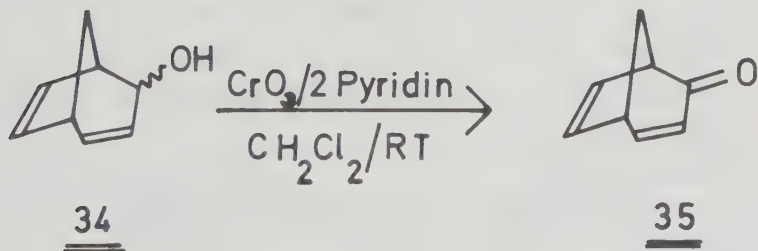


Deswegen wurde nach einer Verbesserung der Oxidation durch Verwendung anderer Reagentien gesucht.

3.2. Oxidation des Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-
dien-8-ol zu Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8-on

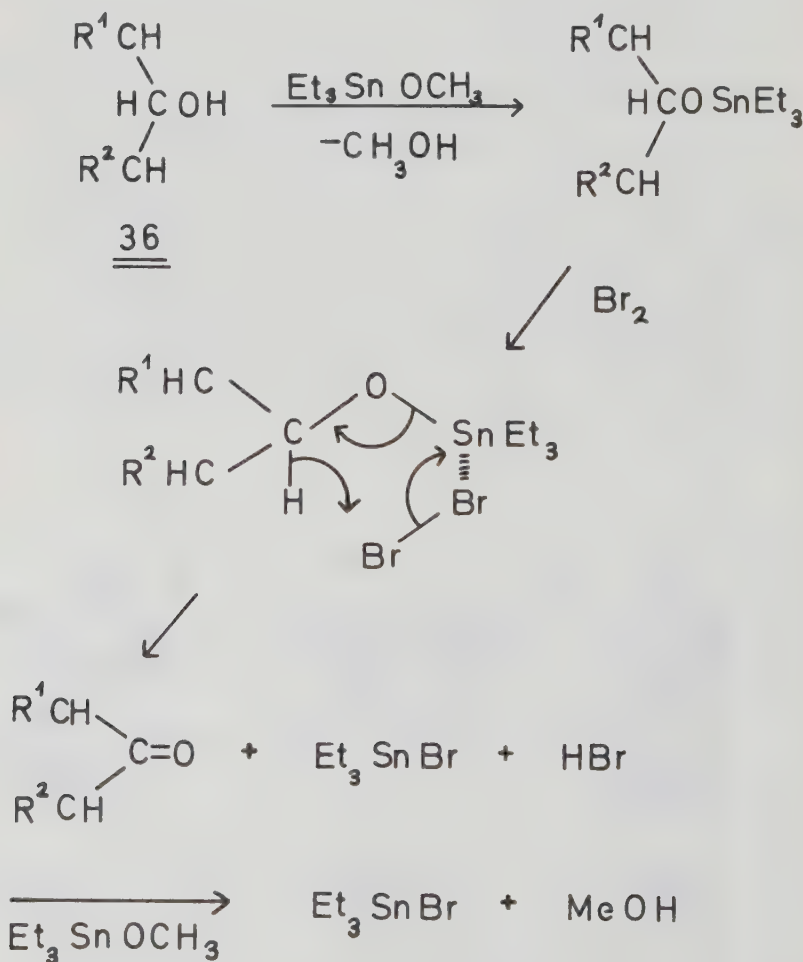
Die Oxidation von Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8syn-ol (26) nach Pritzner-Moffat³⁰⁾ (Dimethylsulfoxid/ Dicyclohexylcarbodiimide/kat. H^+) lieferte das Keton (15) in einer Ausbeute von 62%.³¹⁾ Eine Oxidation mit dem von Corey eingeführtem Reagenz³²⁾ — Pyridinium-chlorochromat-(VI) — führte in einer Ausbeute von 65% zum Keton (15).

Bei der Oxidation der epimeren Alkohole (34) dürften ähnliche Probleme wie bei der Oxidation von (26) auftreten. Diese Alkohole wurden von Kende³³⁾ in Anlehnung des Verfahrens von Ratcliffe und Rodehurst³⁴⁾ erfolgreich zum Keton (35)³⁵⁾ oxidiert, wobei auf die Isolierung des Chrom-(VI)-Komplexes verzichtet wurde:

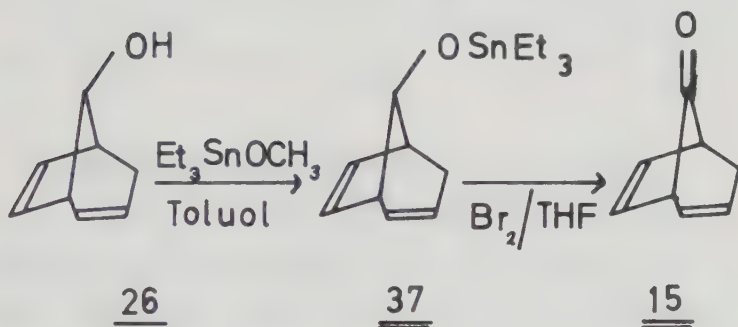


Unter Anwendung dieser Methode konnte das Keton (15) in einer Ausbeute von 75% dargestellt werden.

Ein weiteres Verfahren zur selektiven Oxidation von sekundären Alkoholen zu Ketonen wurde von Mukaiyama³⁶⁾ entwickelt. Er überführte den Alkohol (36) durch Ummetal-
lierung in das Zinnalkoxid, das er mit Brom in Tetra-
hydrofuran oxidierte.

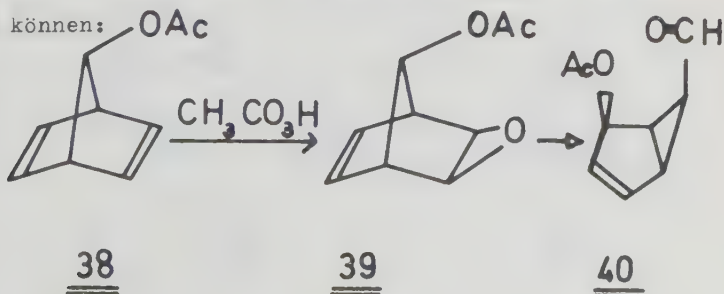


Das Keton (15) konnte auf diese Weise in 78% Ausbeute über beide Stufen erhalten werden:



3.3. Epoxidierung von 7-Acetoxybicyclo [2.2.1] heptadien

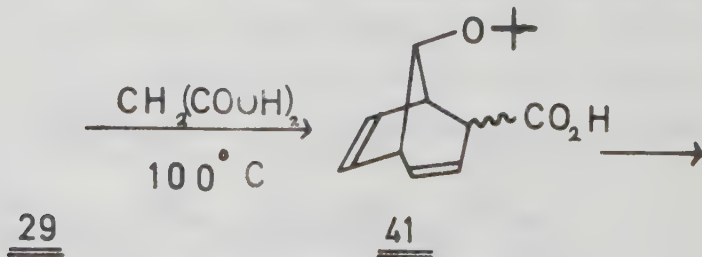
In der Reaktionsfolge von Klumpp wird 7-tert.-Butoxybicyclo [2.2.1] heptadien (27) erst epoxidiert, dann der nach Wittig-Reaktion erhaltene Äther (24) in das Acetat (25) umgewandelt. Möglicherweise bietet eine Vertauschung der Schritte Vorteile, da die Darstellung des Aldehyds (29) in einer Ausbeute von 56% wenig befriedigend verlief und keine Verbesserung erzielt werden konnte. Wir hofften, diese syn-exo-Epoxidierung auch an dem leicht zugänglichen 7-Acetoxybicyclo [2.2.1] heptadien (38)³⁷⁾ durchführen zu können:

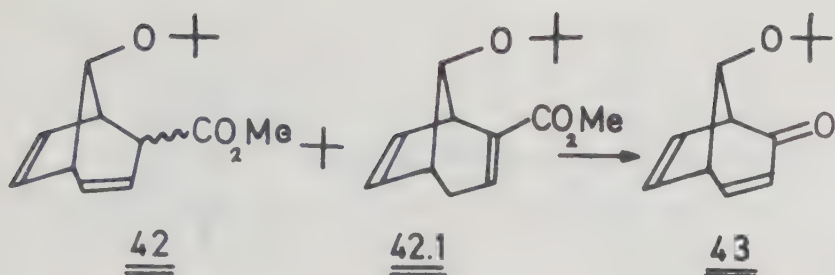


Bei der Epoxidierung von (38) konnte jedoch trotz Variation der Versuchsbedingungen (Peressigsäurekonzentration, Lösungsmittel, Temperatur) weder das Epoxyacetat (39) noch der Aldehyd (40) einheitlich dargestellt werden. Das erhaltene Produktgemisch konnte weder destillativ noch durch präparative Gaschromatographie getrennt werden.

4.0. Synthese in 4-Stellung substituierter Derivate des Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien

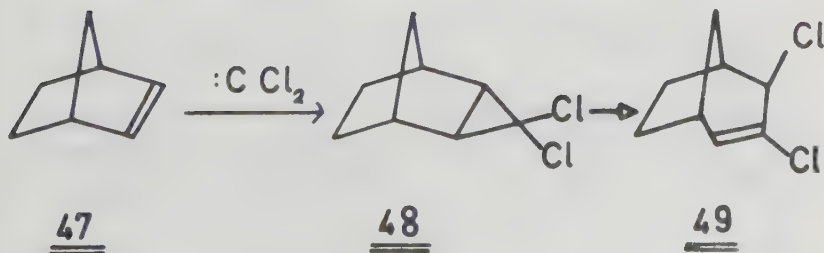
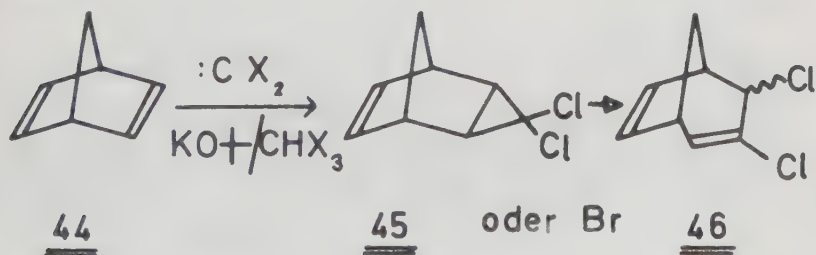
Zur Erzeugung des Anions (12) erschien es sinnvoll, von Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-Derivaten auszugehen, die in 4-Stellung solche Substituenten wie Halogen oder Alkoxyl tragen, die sich bei Reduktion mit Metallen unter Freisetzung des Anions entfernen lassen. An 4,8-substituierten Derivaten des Bicyclo [3.2.1] octadien sind folgende Verbindungen beschrieben: Durch Knoevenagel-Kondensation von (29) mit Malonsäure erhielt Klumpp²⁶⁾ 8syn-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-4endo/exo-Carbonsäure (41) und anschließende Umsetzung mit Diazomethan die Ester (42).





Eine Umwandlung von 42 in 43 und damit zu 4-Alkoxybicyclo [3.2.1] octadien-Derivaten dürfte durch oxidative Decarboxylierung⁹⁷⁾ möglich sein. Dies wurde bisher jedoch noch nicht geprüft.

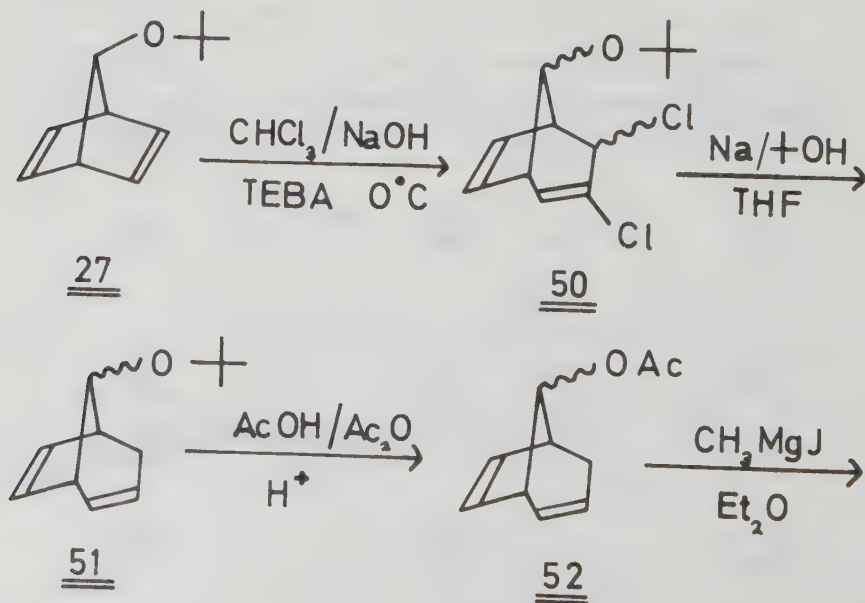
Die Arbeiten von Moore,³⁸⁾ Jefford³⁹⁾ und Kraus⁴⁰⁾ zeigten, daß 3,4-disubstituierte Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-diene und -oct-2-ene durch Dihalogencarbenaddition an Norbornadien 44 bzw. Norbornen47 leicht zugänglich sind:

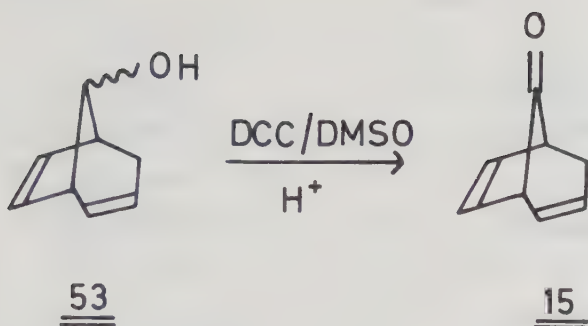


Die dabei entstehenden Dihalogencyclopropane (45) und (48) lagern schon bei Raumtemperatur in die entsprechenden 3-Halogen-allylhalogenide (46) und (49) um.⁴¹⁾ Dabei erscheint ausgehend von (44) an C-4 von (46) ein Halogenatom, das hier als Carbanionen-Vorstufe dienen kann oder den Einbau anderer funktioneller Gruppen an C-4 erlauben sollte.

Zunächst einmal untersuchten wir die Dichlorcarbenaddition an 7-tert.-Butoxynorbornadien (27), um 3,4,8-trisubstituierte Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene darzustellen, die eine Umwandlung in das Keton (15) ermöglichen sollten. Dem im Vergleich zu Dibromcarben leichter zugänglichen Dichlorcarben wurde dabei der Vorzug gegeben.

Wir hofften, daß sich diese Reaktionsfolge der Synthese von Klumpp nach Anthalogenierung von (50) wieder anschließt:



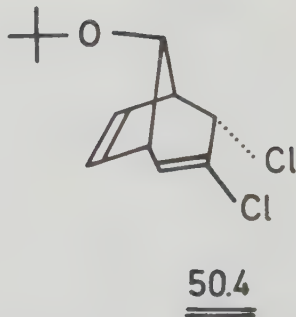
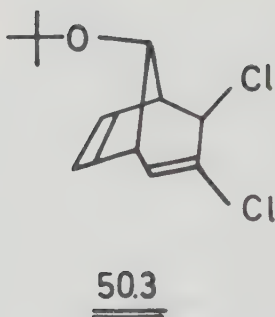
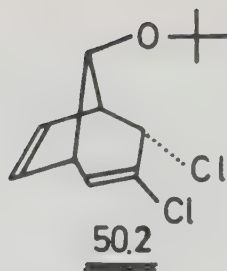
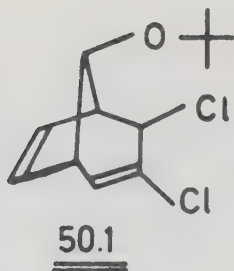


Reaktionsschema II

Da (27) zwei olefinische Doppelbindungen besitzt, muß wie bei der Cyclopropanierung von Diolefinen mit der Entstehung von Bisaddukten gerechnet werden, was die Ausbeute an Monoaddukt beeinträchtigt.

So etwa fand Lehmlow bei der Addition von Dichlorcarben an Norbornadien (44) 24% Monoaddukt und 4% Bisaddukt.⁴²⁾ Darüberhinaus können die bei der Reaktion entstehenden Allylchloride erneut von Dichlorcarben angegriffen werden, wie dies bei der Dichlorcarbenaddition an Norbornen (47) beobachtet wurde.⁴⁰⁾

Es stellt sich weiterhin bei der Addition von Dichlorcarben an (27) das Problem der Regio- und Stereoselektivität.⁴³⁾ Nach Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung der aus (27) entstandenen Dichlorcyclopropane können vier Monoaddukte entstehen:



Zur Gewinnung des Ketons (15) können alle vier Monoaddukte genutzt werden, da die Chloratome im nächsten Schritt entfernt werden, und das Kohlenstoffatom C-8 am Schluß der Synthesefolge als Keton erscheint.

4.1. Phasentransfer-katalysierte Dichlorcarben- addition an 7-tert.-Butoxybicyclo[2.2.1]heptadien

Zur Erzeugung von Dichlorcarbenen stehen sechs verschiedene Methoden zur Verfügung, die für präparative Darstellungen brauchbar sind:

- 1) Dichlorcarbenerzeugung durch Kalium-tert.butylat in Chlороform ⁴⁴⁾

- 2) Dichlorcarbenerzeugung durch Natriummethylat/
Trichloressigsäureäthylester⁴⁵⁾
- 3) Dichlorcarbenerzeugung durch Äthylenoxid und
Chloroform mit katalytischen Mengen Tetraäthyl-
ammoniumchlorid⁴⁶⁾
- 4) Phasentransfer-katalysierte Dichlorcarbenerzeugung
im Zweiphasensystem Chloroform/50% Natronlauge⁴⁷⁾
- 5) Dichlorcarbenerzeugung durch basenkatalysierte
Decarboxylierung von Trichloressigsäure-natrium-
salzen in 1,2-Dimethoxyäthan bei einer Temperatur
von 70°C-100°C⁴⁸⁾
- 6) Dichlorcarbenerzeugung durch thermische Zer-
setzung von Phenyl(trichlormethyl)quecksilber-
Verbindungen in siedendem Benzol⁴⁹⁾

Das Verfahren 4) -von Makosza im Jahre 1965 ent-
wickelt - stent seit mehreren Jahren im Vordergrund des
Interesses der Carben-Chemie, da es den Zugang zu ver-
schiedenen Carbenfolgeprodukten erheblich erleichtert
hat⁵⁰⁾: Isonitrile⁵¹⁾, Oxirane⁵²⁾, Äther⁵³⁾ und Cyclopent-
enone⁵⁴⁾ seien als Beispiele genannt.

Ebenso erfolgreich wurde diese Methode für
Cyclopropanierungen von Olefinen und Dienen genutzt⁵⁰⁾.
Neben Triäthylbenzylammoniumchlorid wird auch über den
Einsatz anderer quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalzen
und von Kronenäthern als Phasentransfer-Katalysatoren
berichtet⁵⁵⁾.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß bei diesen
Reaktionen, in denen anionische Reaktanden durch quartäre
Ammoniumsalze aus der wäßrigen in eine organische Phase

überführt werden, die Ausbeuten stark abhängig sind von der Güte der Durchmischung und von der Größe der Alkylreste der benutzten Katalysatoren.⁵⁶⁾

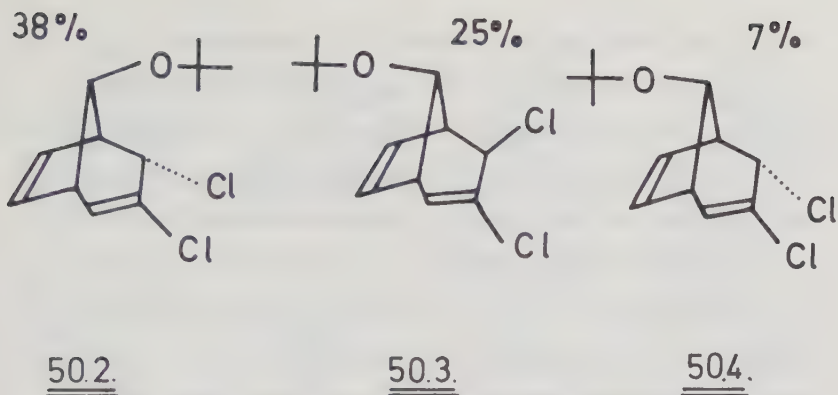
Über Phasentransfer-Katalysatoren, die eine Hydroxylgruppe am β -C-Atom des Alkylrestes tragen, wurde ebenfalls berichtet. Diese Katalysatoren ermöglichten eine selektive Monoadduktbildung bei der Dichlorcarbenaddition an ein cyclisches Trien,⁵⁷⁾

Für die geplante Umsetzung von (27) zu (50) wurde schließlich dem Verfahren 4) der Vorzug gegeben, da die Reagentien preiswert und leicht zu handhaben sind und das Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen gestatten.

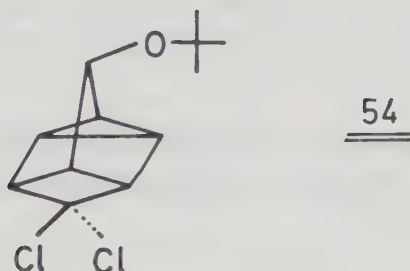
5.0. Ergebnisse der Dichlorcarbenaddition

Nach der Umsetzung von (27) mit Dichlorcarben, das im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/50\% \text{ NaOH}$ unter Zusatz von Triäthylbenzylammoniumchlorid⁴⁷⁾ erzeugt wurde, erkannte man im Gaschromatogramm drei Produkte im Verhältnis 3:3:4. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließen sich zwei Produkte erkennen, in denen das Chloratom sowohl endo- als auch exoständig ist. Eine einfache destillative oder gaschromatographische Trennung — Säulen SE30 und DC200 — der Produkte gelang nicht. Sie war auch auf Grund des Synthesekonzeptes nicht angestrebt.

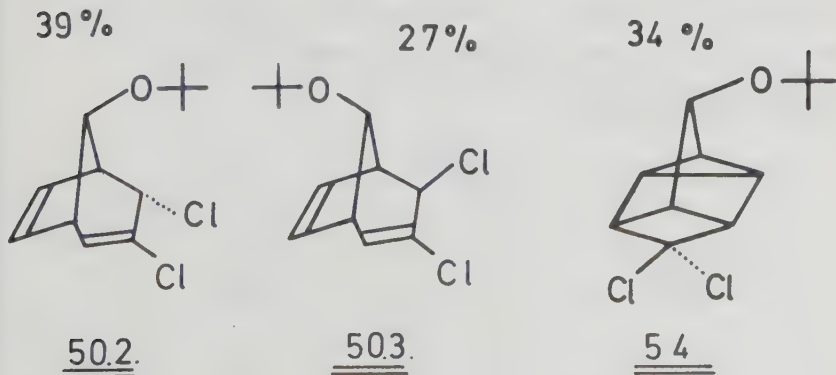
Die Natur der Produkte und die Zusammensetzung des Produktgemisches im einzelnen wurden inzwischen von G. Klumpp aufgeklärt⁵⁸⁾, der ebenfalls die Dichlorcarbenaddition an 7-tert.-Butoxynorbornadien untersuchte und in einer Ausbeute von 40% folgende Verbindung erhielt:



Das tetracyclische Homo-1,4-Addukt (54) entstand dabei in 30% Ausbeute:



Wir dagegen erhielten in einer Ausbeute von 53% folgende Produktverteilung:



Die Protonen an C-4, C-8 der Verbindungen (50.2) und 50.3) und an C-6, C-7 von (54) zeigten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakteristische Signale mit Kopplungskonstanten, die in Verbindung mit Spinentkopplungsexperimenten die Zuordnung zu den entstandenen Produkten ermöglichte. Das 8syn-4exo-Produkt (50.1.) wurde weder von uns noch von Klumpp gefunden. Die Verbindung(50.4.), die nach den Ergebnissen von Klumpp zu 7% entsteht, konnte von uns nicht nachgewiesen werden oder entzog sich wegen der geringen Menge der Beobachtung. Das tetracyclische Homo-1,4-Addukt (54) entstand je nach Reaktionsführung in Ausbeuten zwischen 26 und 34%.

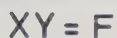
Derartige Homo-1,4-Additionen von Difluor- und Fluorchlorcarben an Norbornadien waren bereits früher beobachtet worden.

5.1. 1,4-Addition von Dihalogencarbenen an Norbornadien und 7-tert.-Butoxybicyclo[2.2.1]heptadien

Neben den normalen endo- und exo-1,2-Addukten lieferte die Difluor- und Fluorchlorcarbenaddition an Norbornadien das Homo-1,4-Addukt (55), wie kürzlich Jefford zeigen konnte.⁵⁹⁾ Ebenso gelang die Homo-1,4-Addition des Difluor- und Dichlorcarbens an Bornadien (56) zu (57) und (58).⁶⁰⁾



55



56



57

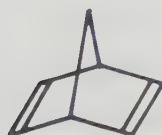


58

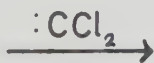


Mit diesen Ergebnissen setzten erneute Untersuchungen von Dihalogen-carbenadditionen an Norbornadien und 7-tert.-Butoxybicyclo[2.2.1]heptadien ein.

Die Addition von Dichlorcarben an Norbornadien lieferte neben 1,2-Addukten das 1,4-Addukt (59) in 11⁵⁸⁾ bzw. 13%⁶¹⁾ Ausbeute, während das Dibromcarben nur zu Produkten der 1,2-Addition führte.⁶¹⁾



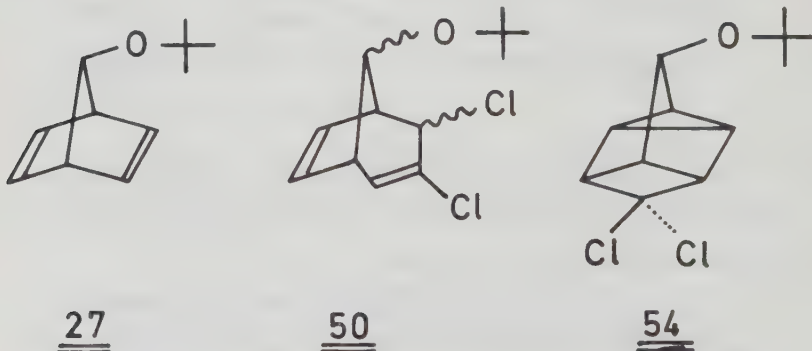
44



59

Die Größe des Dibromcarben dürfte die Ursache sein, die eine 1,4-Addition an die Unterseite des Norbornadiens unmöglich macht.

Führt man an C-7 des Norbornadien einen großen Substituenten ein, so wird die 1,4-Dichlorcarbenaddition an (27) begünstigt. Neben 70% syn/anti-1,2-Additionsprodukten (50) erhielt Klumpp⁵⁸⁾ bei dieser Carbenreaktion 4,4-Dichlor-7-tert.-butoxytetracyclo [3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan (54) in einer Ausbeute von 30%.

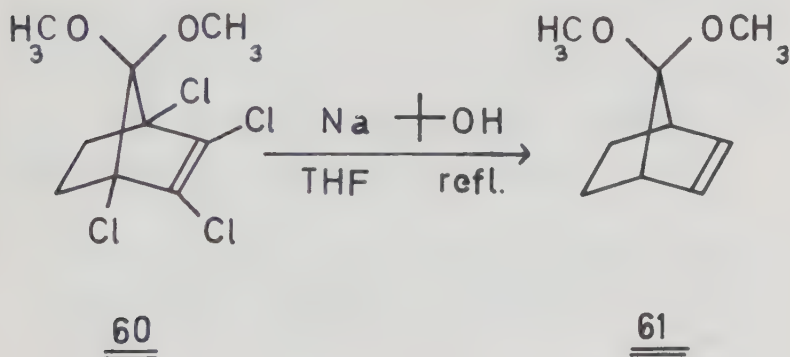


Die 1,4-Addition des Dibromcarben an (27) wurde ebenfalls beobachtet; es wurden aber nur 12% der zu (54) analogen Dibromverbindung gefunden.⁵⁸⁾

Diese Befunde zeigen, daß 1,4-Addition von Dihalogencarbenen an cisoiden Diene nicht allein auf das vermindert elektrophile Difluorcarben beschränkt sind. Geometrische Faktoren und die Elektrophilie dieser Singulett-Carbene entscheiden darüber, ob eine 1,4-Addition möglich ist und in wieweit sie gegenüber der normalen 1,2-Addition bevorzugt wird.⁶²⁾

5.2. Enthalogenierung von 3,4-Dichlor-8-tert.-butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

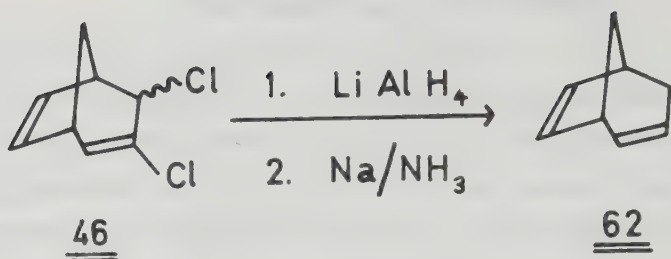
Die Dichlorcarbenaddukte (50.2., 50.3., 54) sollten zu den Äthern (51) enthalogeniert werden, um Anschluß an die Synthesefolge von Klumpp zu bekommen. Für die einstufige Enthalogenierung mit Natrium in tert. Butanol/Tetrahydrofuran eignet sich das Verfahren von Gassman, das z.B. bei der Darstellung von 7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (61) aus (60) erfolgreich genutzt wurde⁽⁶³⁾



Verbindungen, die Allyl-Chlor und Vinyl-Chlor enthalten, können auch in zwei Schritten enthalogeniert werden -

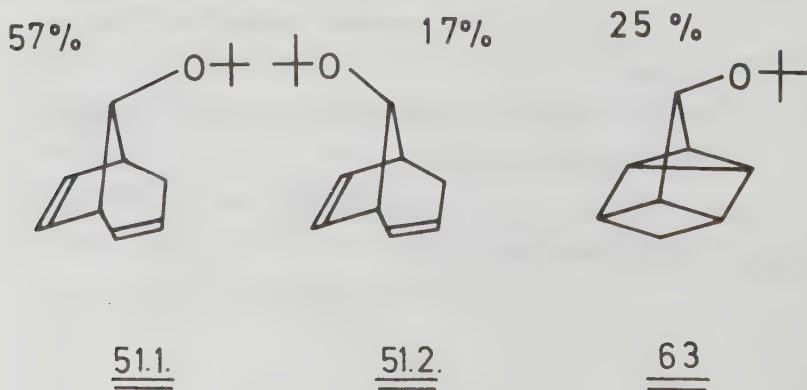
1. Entfernung des allylständigen Chlors mit Lithiumalanat in Äther,
2. Entfernung des vinylständigen Chlors mit Natrium in flüssigem Ammoniak -

wie bei der Darstellung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (62) aus (46) verfahren wurde:



Die reduktive Enthalogenierung nach Gassman wurde zwischenzeitlich erheblich verbessert und erleichterte den Zugang zu verschiedenen Bicyclen und Tricyclen.⁶⁴⁾

Wegen der einfachen Ausführung wurde diese Methode zur Enthalogenierung der rohen Dichlorcarben-Addukt-mischung benutzt, und man erhielt laut Gaschromatogramm drei Verbindungen im Verhältnis 6:2,5:2 in einer Ausbeute von 83%. Von den drei tert.-Butoxysignalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überwiegt dasjenige, das dem syn-Ätner (51.1.≡24) nach der Klumpp-Synthese zukommt.²⁶⁾



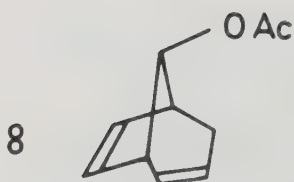
Insofern ist der Äther (51.1.) die Hauptkomponente, was dafür spricht, daß bei der Dichlorcarbenaddition an (27) der syn-Angriff bevorzugt war.⁶⁵⁾ Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei 5.9 (τ , ppm) erkennbar, das auf den anti-Äther (51.2.) hinweist, da hier die veränderte Konfiguration im Gegensatz zum syn-Äther (51.1.) keine vicinale Kopplung H-8/H-1,5 und keine W-Kopplung mit H-4 ermöglicht.

Das Auffinden von 25% tetracyclischem Äther (63) ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß Umlagerungen während der Enthalogenerierung nicht zum Zuge kommen.

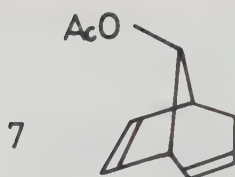
Die drei Produkte der reduktiven Enthalogenerierung wurden nicht getrennt. Vielmehr wurde das Reaktionsgemisch gleich einer Ätherspaltung unterworfen.

5.3. Überführung der 8-tert.-Butoxyäther des Bicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien in die Acetate

Im nächsten Schritt der Synthesefolge wurden die Äther (51.1., 51.2., 63) nach Story⁶⁶⁾ durch zweiminütiges Einwirken von 70% Perchlorsäure in Gegenwart von Eisessig und Acetanhydrid in die Acetate (52) umgewandelt. Dabei erhielt man in einer Ausbeute von 64% zwei verschiedene bicyclische Acetate, die laut Gaschromatogramm und ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis 8:7 vorlagen.



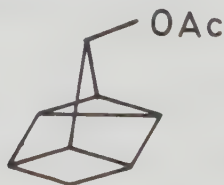
52.1.



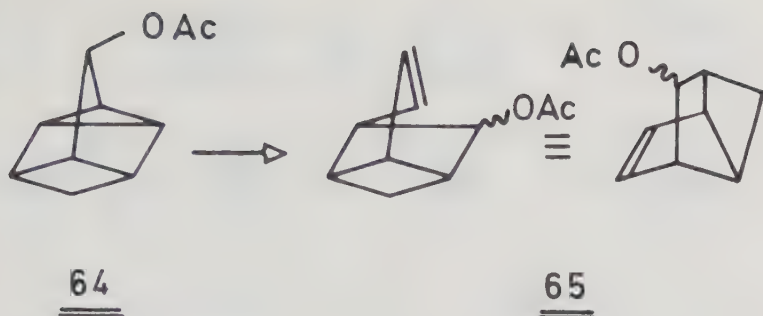
52.2.

Durch Vergleich der Acetoxy-Signale mit dem des Acetats (25) der Klumpp-Synthese konnte das in größerer Ausbeute auftretende Acetat als das syn-Isomere identifiziert werden. Das Produktgemisch enthielt weiterhin 15% 7-Acetoxy-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (64), das im ¹H-NMR-Spektrum durch das Singulett bei 5.1 (τ, ppm)-H-7 - und das Singulett bei 8.06 - Acetoxy - erkennbar ist.

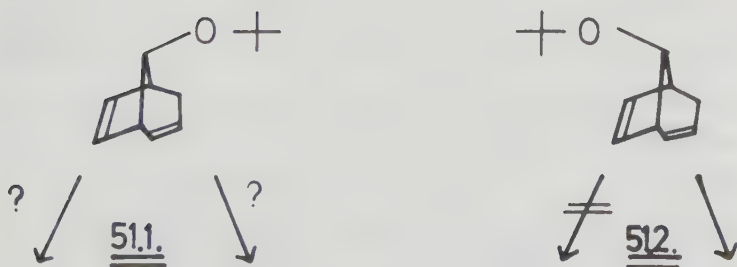
64

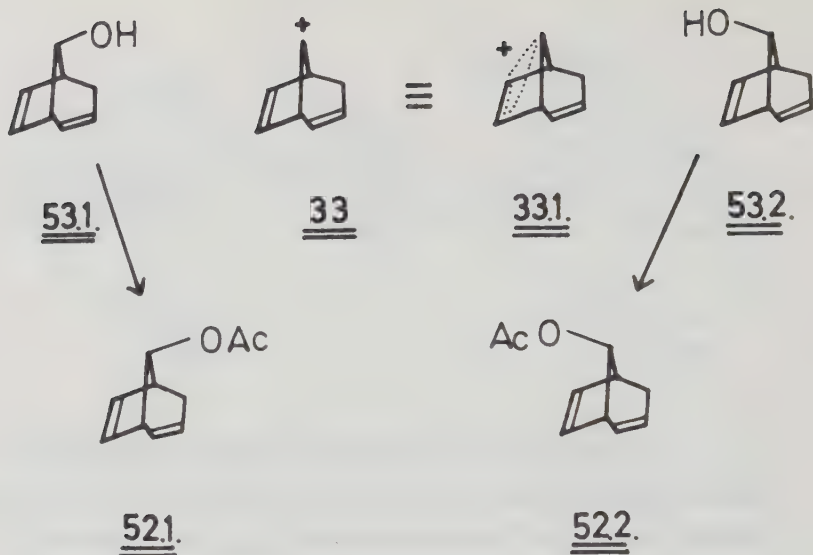


Der geringere Anteil an (64) im Gemisch der Acetate als in dem der Äther zeigt, daß die Ätherspaltung zu (64) uneinheitlich verläuft. Möglicherweise lagert (64) durch Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung⁶⁷⁾ in ein weiteres tetracyclisches Acetat (65) um, was nicht geprüft wurde.



Klumppe hatte bei der Ätherspaltung der syn-Verbindung (24) nur das syn-acetat (25) erhalten. Es ist denkbar, daß dabei das Carboniumion (33) als Zwischenstufe durchlaufen wird, sofern die Nachbargruppenbeteiligung der Δ^6 -Doppelbindung wie beim anti-Norbornenyl-System⁶⁸⁾ eine Spaltung der C8-O-Bindung induziert.



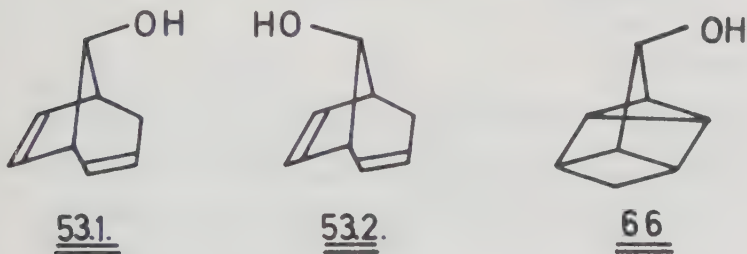


In diesem Fall würde die Essigsäure nur von der syn-Seite an das Bishomocyclopropenylum-Ion addiert.

Wir haben bei der Ätherspaltung des Gemisches von (51.1.) und (51.2.) sowohl das syn- als auch das anti-Acetat erhalten. Wenn aber das Carboniumion (33.1.) gemeinsame Zwischenstufe der Spaltungen (51.1.) und (51.2.) war, hätte nur das syn-Acetat entstehen dürfen. Deswegen folgern wir, daß bei der Spaltung beider Äther keine gemeinsame Zwischenstufe durchlaufen wird.⁶⁹⁾ Entweder tritt bei beiden Isomeren nur Spaltung der O-tert.-Butylbindung auf, oder aber das syn-Isomere (51.1.) reagiert schneller über das Carboniumion (33.1.), während das anti-Isomere (51.2.) unter Erhalt der C-8-O-Bindung in das Acetat (52.2.) überführt wird.

5.4. Umwandlung der bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yl-acetate in die Alkohole

Die Acetate (52.1., 52.2., 64) wurden wiederum nach Story⁶⁶⁾ durch Einwirkung von Grignard-Reagenz in das Gemisch der entsprechenden Alkohole umgewandelt, die durch präparative Gaschromatographie nicht getrennt werden konnten. Die in einer Ausbeute von 71% gewonnenen Alkohole (53.1., 53.2., 66) ließen sich sowohl ¹H-NMR-spektroskopisch als auch durch analytische Gaschromatographie nachweisen:



Das Gemisch enthielt 63% syn-Alkohol (53.1.), 22% anti-Alkohol und 15% 7-Hydroxytetracyclo[3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan (66).

5.5. Oxidation der Alkohole zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on

Zur Überführung in das Keton (15) wurde das Gemisch der Alkohole (53.1., 53.2., 66) mit Jones-Reagenz²⁸⁾ in einer Ausbeute von lediglich 33% oxidiert. Wie bei der Oxidation des syn-Alkohols (26) zu (15), können auch

hier die stark sauren Bedingungen der Jones-Oxidation durch Protonierung der Alkohole zu Nebenreaktionen führen, die die Bildung des Ketons (15) zurückdrängen.

Befriedigende Ausbeuten erbrachte die Oxidation nach Pfitzner und Moffat³⁰), die schließlich 62% lieferte.



67

Tetracyclo[3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan-7-on (67) wurde nach beiden Oxidationen nicht gefunden, was vermuten läßt, daß sich der Alkohol (66) bei der Oxidation weiter zersetzt.

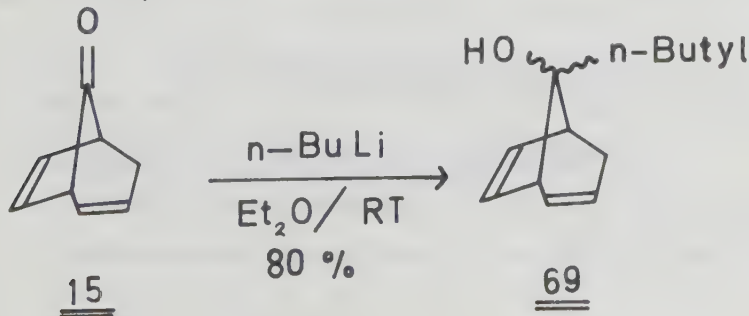
Das auf diesem Weg und das nach Klumpp dargestellte Keton (15) stimmte in allen spektroskopischen Daten völlig überein. Die hier beschrittene fünfstufige Synthese stellt einen alternativen Zugang zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on dar, die lediglich in den beiden ersten Reaktionsschritten von der Klumpp'schen Synthesefolge abweicht.

Hinsichtlich der Ausbeuten ist dieser Weg in den ersten beiden Schritten dem Verfahren von Klumpp äquivalent, das Auftreten tetracyclischer Produkte aber — (54, 63, 64, 66) — die Folgeprodukte der Homo-1,4-Addition des Dichlorcarben an (27) sind, macht diese Synthesefolge weniger leistungsfähig.

6.0. Wittig-Reaktion des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on

Die Umsetzung des ketons (15) mit Triphenylphosphoniummethyloid (68) sollte das von uns gesuchte 8-Methylenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (11) liefern. Nach Vereinigung der Komponenten im Äther konnte erst bei einer Temperatur von -20°C der Niederschlag eines Wittig-Komplexes beobachtet werden, der nach drei Stunden bei 35°C wieder in Lösung ging. Trotz Variation der Versuchs- und Aufarbeitungsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Hochvakuum) gelang es nicht, die gewünschte Verbindung (11) darzustellen. Bei der Aufarbeitung erstarrte das Rohprodukt zu einer glasartigen, hellbraunen Masse, aus der sich lediglich Triphenylphosphinoxid isolieren ließ.

Durch Kontrollversuche konnte ausgeschlossen werden, daß das keton (15) durch das Ylid (68) lediglich anionisiert wurde: So addiert n-Butyllithium ausschließlich an die Carbonylfunktion des Ketons. Nach Reaktion sowohl bei -70°C als auch bei Raumtemperatur erhielt man 8-Hydroxy-8-n-butylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (69) in einer Ausbeute von 80%.



7.0. Synthese von Vergleichsverbindungen

Zum Studium möglicher Homoenolisierungen an (15) sollte das bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (70)⁷⁰⁾ als Vergleichsverbindung zur Verfügung stehen.

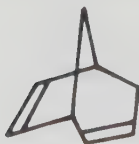


15



70

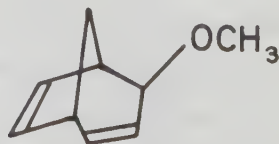
Weiterhin sollten für die Untersuchung des möglicherweise bicycloaromatischen Anions (12) folgende Verbindungen dargestellt werden. Die davon abgeleiteten Anionen sollten als Vergleich zu (12) dienen:



62



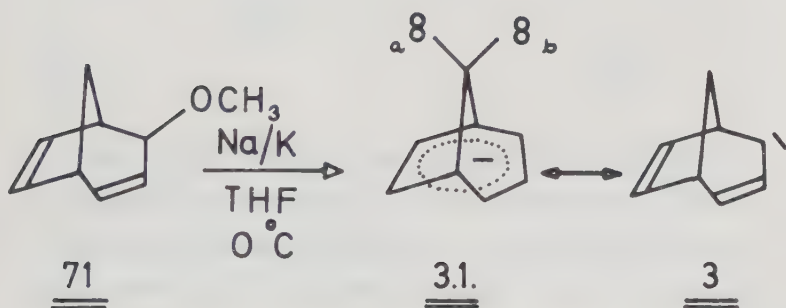
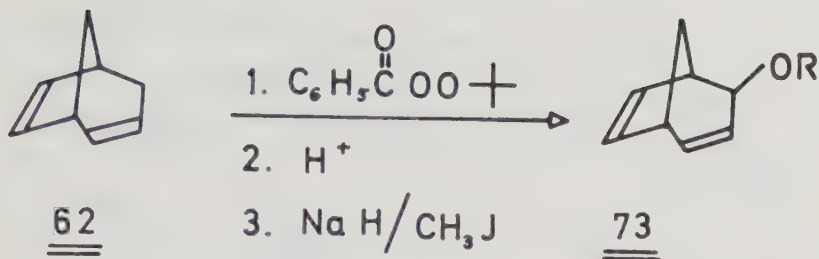
72



71

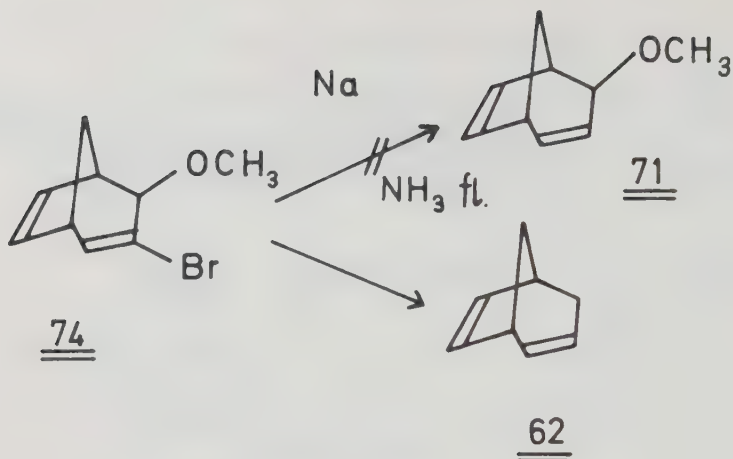
7.1. 4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

Zur Untersuchung des Bishomocyclopentadienyl-Anions (3) synthetisierte Winstein²⁾ 4exo-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (71) auf folgendem Wege:



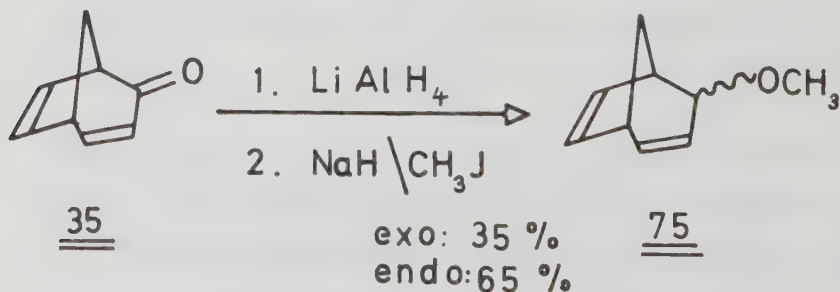
Das so erzeugte Carbanion (3) ist bei 0°C hinreichend stabil. Die Delokalisierung der negativen Ladung im Sinne des Bishomocyclopentadienyl-Anions (3.1.) folgt aus einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Protonen H-8_a und H-8_b im ^1H -NMR-Spektrum.

Ein alternativer Weg zum 4exo-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (71) besteht in der reduktiven Enthalogenierung von 3-Brom-4exo-methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (74)⁷¹⁾ mit Natrium in flüssigem Ammoniak:

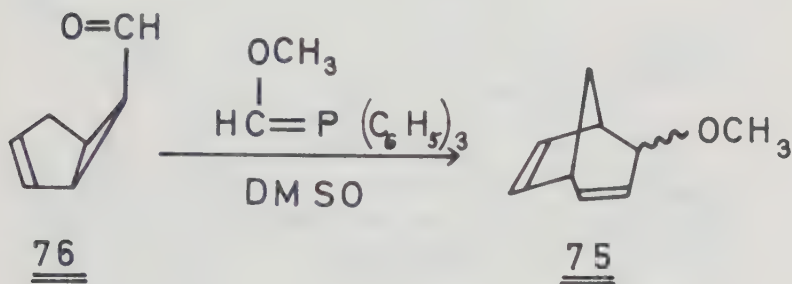


Doch verlief die Reaktion nicht selektiv. Vielmehr wurde auch die allylständige Methoxygruppe abgespalten. Es resultierte stets das Dien (62).⁷²⁾ Dabei könnte das Anion (3.1.), intermediär oder langlebig, durchlaufen worden sein.

Kürzlich erhielt Kirmse⁷³⁾ die epimeren Äther (75) durch Lithiumalanat-Reduktion des Ketons (35) und anschließende Methylierung:



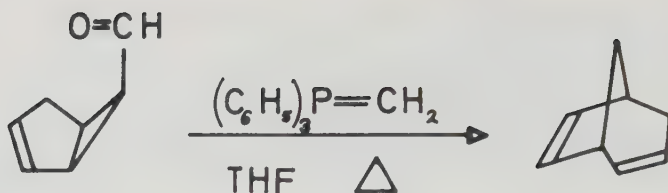
J.M.Brown⁷⁴⁾ erhielt ein Gemisch von endo- und exo-Äther nach Wittig-Reaktion von endo-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-carbaldehyd (76)⁷⁵⁾ mit Methoxymethyl-triphenylphosphoniumbromid:⁷⁶⁾



Wir wiederholten diese Reaktion und erhielten die Äther (75) in einer Ausbeute von 46%. Die isomeren Äther konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt werden.

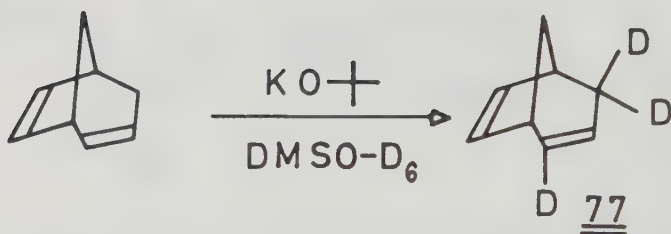
7.2. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

Brown und Occolowitz^{2b)} synthetisierten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (62) nach dem Verfahren von Schleyer⁷⁸⁾ und beobachteten nach Anionisierung in Kalium-tert.-butanolat/Perdeuterodimethylsulfoxid einen H/D-Austausch an (62), der 3×10^4 schneller war als an Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72)

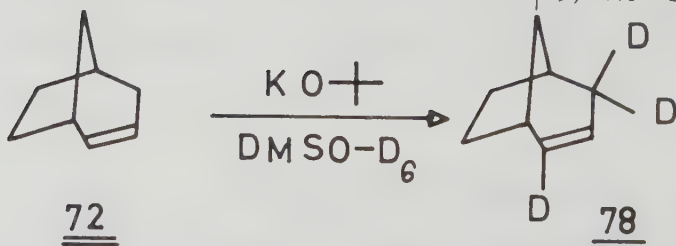


76

62

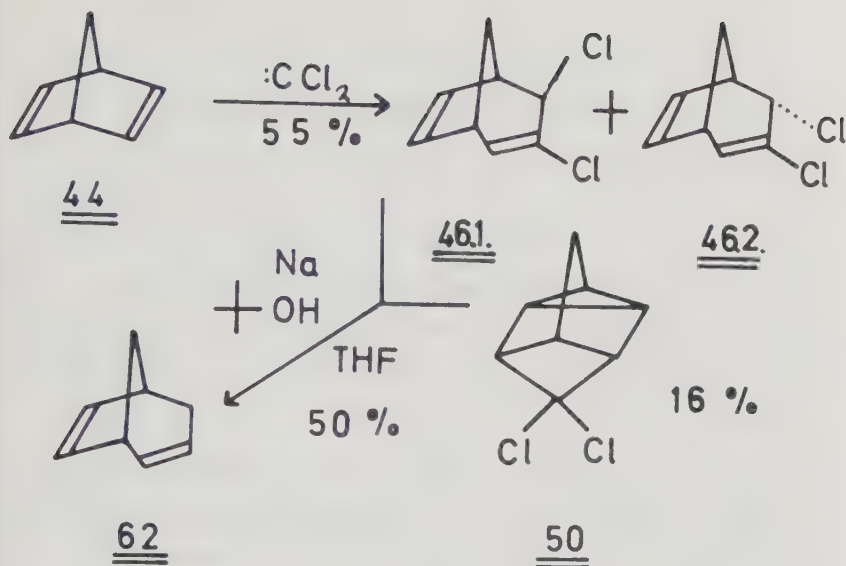


$k_1 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$



$k_1 = 2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$

In Anwendung phasentransferkatalysierter Dichlorcarbenaddition an (44) konnten wir das Dien (62) ebenfalls darstellen:

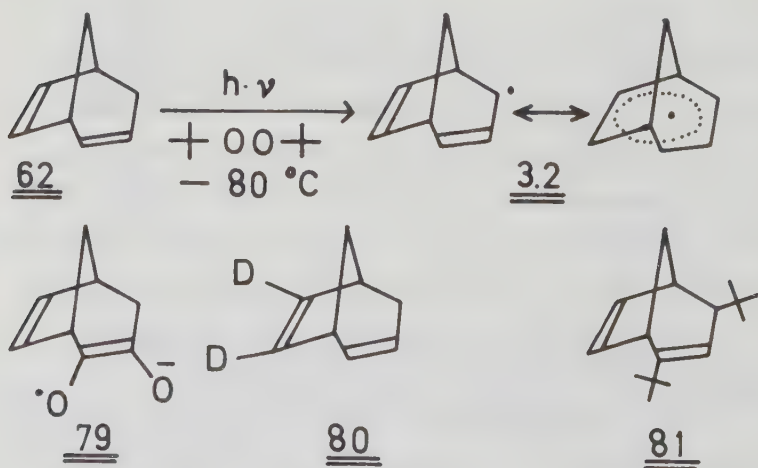


Bei der Umsetzung von Norbornadien (44) mit Chloroform, 50% Natronlauge und Triäthylbenzylammoniumchlorid erhielten wir laut Gaschromatogramm und ^1H -NMR-Spektrum 75% exo-Dichlorid (46.1.) und 8% endo-Dichlorid (46.2.) in einer Ausbeute von 55%. Daneben entstand 16% des Homo-1,4-Addukts (50), das bei analoger Reaktion von Klumpp zu 11%⁵⁸⁾ und von Jefford zu 13%⁶¹⁾ erhalten worden war.

Dehmlow hatte die beiden Dichloride (46.1. und 46.2.) in einer Ausbeute von 24% erhalten.⁴²⁾

Die Enthalogenierung der drei Dichloride lieferte nach dem Verfahren von Gassman⁶³⁾ als einziges Produkt das Dien (62) in einer Ausbeute von 50%. Nach Folgeprodukten des 1,4-Addukts (50) wurde nicht gesucht.

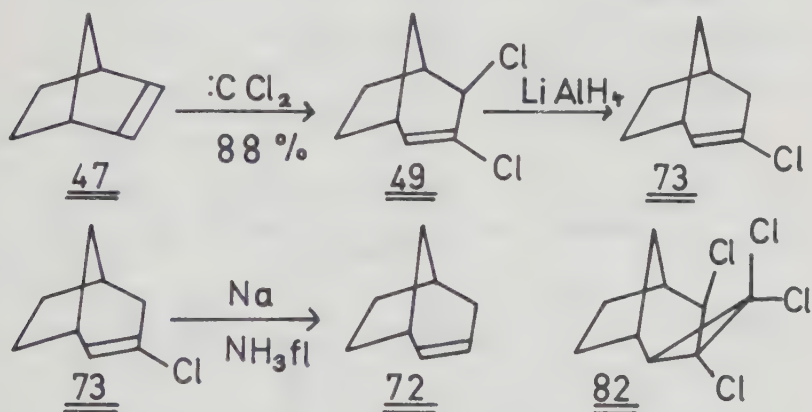
Homoaromatische Wechselwirkungen sollten nicht nur beim Anion (3.1.) bemerkbar sein, sondern auch beim entsprechenden Radikal (3.2.). Hier sollte sich die Wechselwirkung in einer Spindelokalisierung zeigen, wie dies am Radikal des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-2,3-semidions (79)⁷⁹ beobachtet wurde. Um das Radikal (3.2.)⁸⁹ zu erzeugen, wurde das Dien (62) bei einer Temperatur von -80°C in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxid bestrahlt. (1000 Watt-Hg-Hochdrucklampe). Das erhaltene ESR-Spektrum des Allylradikals (3.2.) war allerdings zu kompliziert, um genau analysiert zu werden. ESR-spektroskopische Daten weiterer Vergleichsverbindungen, insbesondere von (80) und (81), könnten ein Auffinden und eine Zuordnung der Kopplungskonstanten ermöglichen.



7.3. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en

Die erzielte Verbesserung bei der Dichlorcarben-addition an Norbornadien (44) veranlasste uns, die

Dichlorcarbenaddition an Norbornen (47) erneut aufzugreifen. Nach Zusatz von Athanol zu einem großen Überschuß von Chloroform erhielten wir unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse das 3,4exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (49) in einer Ausbeute von 85%. Krauss hatte unter ähnlichen Bedingungen das Dichlorid (49) zu 74% und durch weitere Addition des Dichlorcarbens an (41) das 3,3,4enao,5exo-Tetrachlor-exo-tricyclo[4.2.0^{2,4}]nonan (82) zu 7% erhalten.⁴⁰⁾



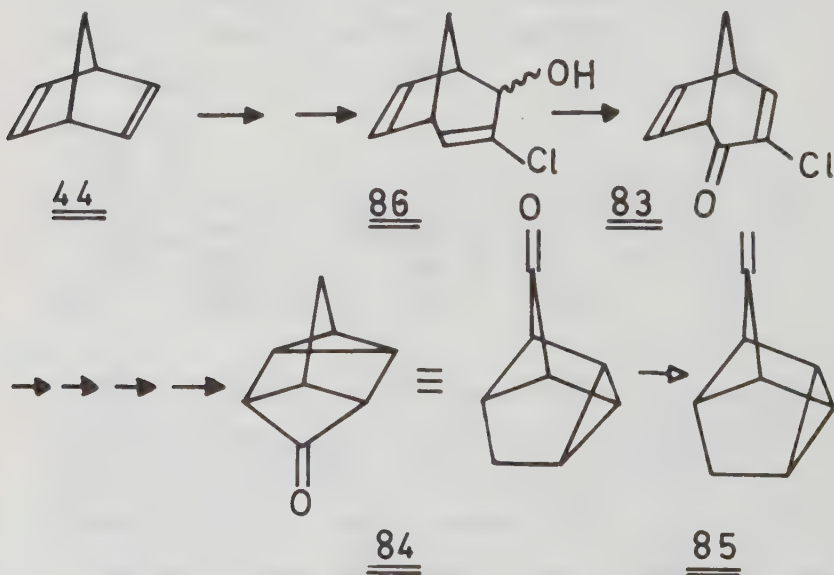
Nach bekannten Vorschriften⁴⁰⁾ wurde das Dichlorid (49) über (73) in Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72) umgewandelt.

Es ist offen, ob sich die Bicyclen (62) und (72) direkt zu den entsprechenden Anionen metallieren lassen. Nach den bisher in der Literatur vorliegenden Angaben ist das nicht gelungen.^{77,80)} Das kürzlich von Schlosser eingeführte Reagenz⁸¹⁾ — Trimethylsilylmethyl-kalium — könnte dagegen in der Lage sein, die Bicyclen (62) und (72) in 4-Stellung zu metallieren. Anderenfalls müsste

man zur Erzeugung der Anionen auf die Ätherspaltung von Winstein²⁾ zurückgreifen.

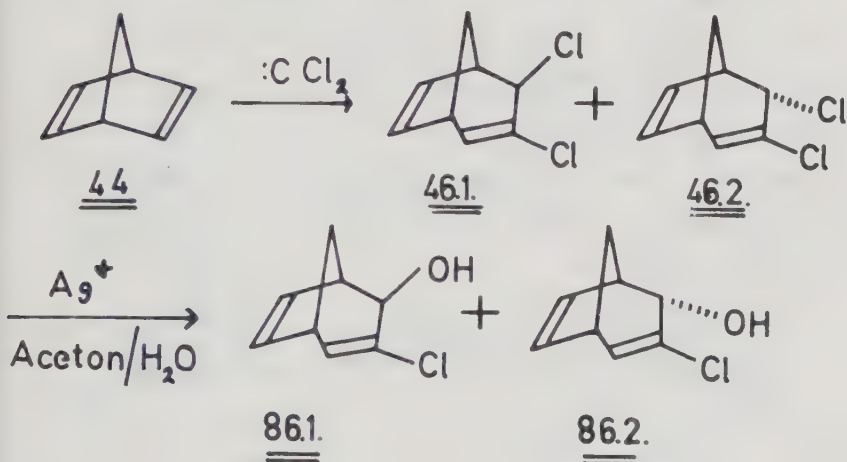
8.0. Verbesserter Zugang zu 3-Chlor-4endo/exo-hydroxy-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

Das Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on (84) wurde kürzlich ausgehend von Norbornadien (44) über das Keton (83)⁸²⁾ dargestellt.⁸³⁾ Die von dem Keton (83) abgeleitete Methylenverbindung (85) ist im Hinblick auf die Wechselwirkung einer Doppelbindung mit den Walsh-Orbitalen des Dreirings von Interesse.



Unsere Erfolge bei der Dichlorcarben-Addition an Norbornadien legten nahe, daß sich auch die Darstellung des Ketons (83) aus Norbornadien verbessern lassen sollte. Schlüsselverbindungen zur Gewinnung des Ketons (83)

sind die Chloralkohole (86.1.) und (86.2.), die aus den Dichloriden (46.1.) und (46.2.) durch Ag^+ -katalysierte Solvolyse (Silberperchlorat/Aceton/Wasser)⁸⁴⁾ zugänglich sind.

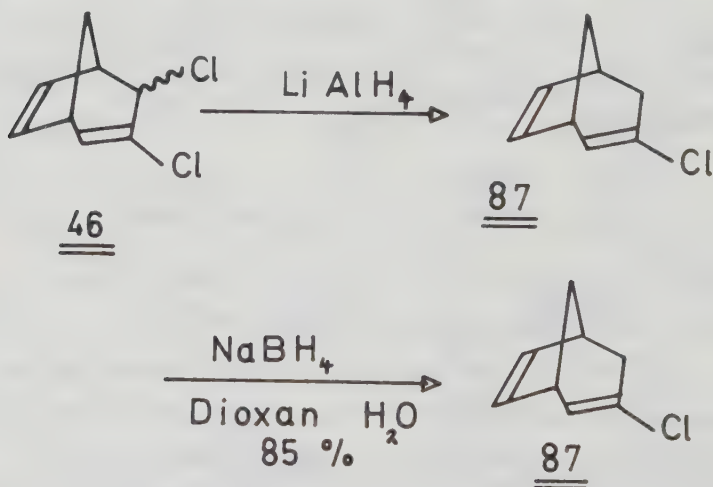


Wir hatten, wie bereits auf Seite 41 erwähnt, die Dichlorbicyclen (46.1.) und (46.2.) erhalten.

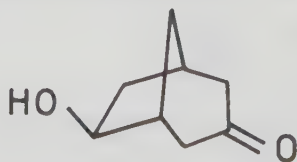
Bei der silberkatalysierten Solvolyse nach der Methode von Jefford⁸⁵⁾ (Silbernitrat/Aceton/Wasser) erhielten wir die Chloralkohole (86.1.) und (86.2.) in einer Ausbeute von 80-85%. Die weitere Oxidation der Alkohole zum Keton (83) gelang sowohl mit Mangandioxid⁸³⁾ (Ausbeute 58%) als auch mit Pyridinium-chlorochromat-(VI) in einer Ausbeute von 65%.

8.1. Bildung und Reaktionen von 3-Chlorbicyclo
[3.2.1]octa-2,6-dien

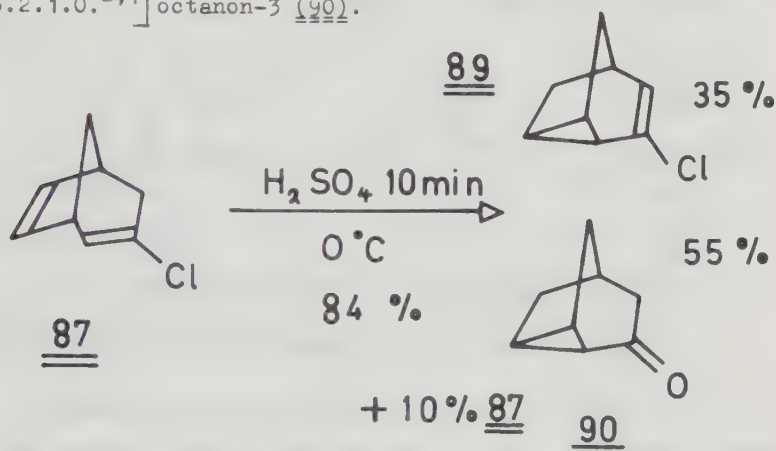
Durch Umsetzung der Dichloride (46.1. und 46.2.) mit Lithiumalanat in siedendem Tetrahydrofuran konnte 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (87) nach dem Verfahren von de Selms⁸⁶⁾ dargestellt werden. Diese Antihalogenierung ist noch einfacher zu bewerkstelligen durch Verwendung von Natriumboranat in wäßrigem Dioxan unter Rückfluß, wobei eine Ausbeute von 85% erzielt wurde.



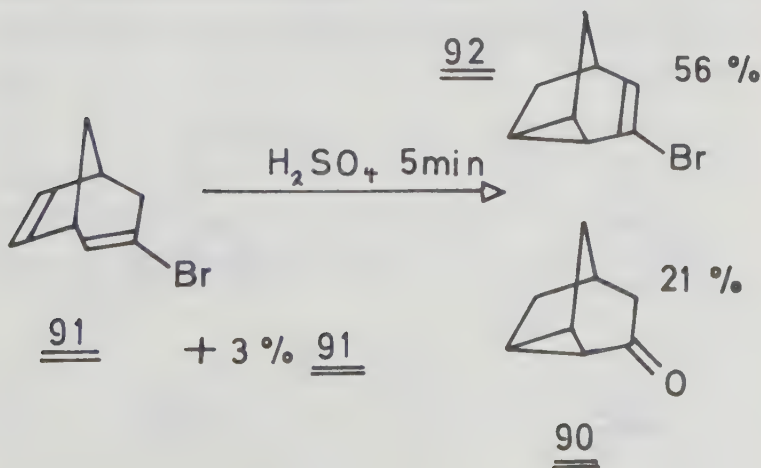
Das Chlorolefin (87) findet bei der Synthese von bicyclischen Hydroxyketonen z.B. (88) Anwendung.⁸⁷⁾



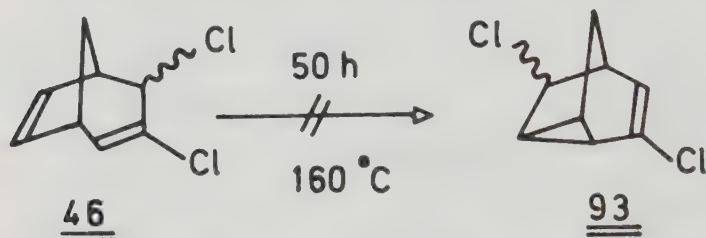
Die Umsetzung des Vinylchlorids (87) in konzentrierter Schwefelsäure bei 0°C führte laut Gaschromatogramm und ^1H -NMR-Spektrum zu folgenden Verbindungen: 3-Chlortricyclo[3.2.1.0.^{2,7}]oct-3-en (89) und Tricyclo[3.2.1.0.^{2,7}]octanon-3 (90).



Unter ähnlichen Bedingungen hatte Moore — ausgehend vom Vinylbromid (91) — wesentlich geringere Mengen des Ketons (90) erhalten ³⁸⁾:



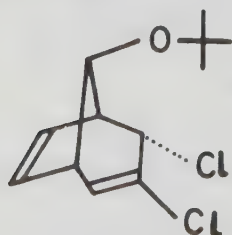
Versuche, die Dichloride (46.1. und 46.2.) durch thermische Behandlung in 3,6endo/exo-Dichlor-tricyclo [3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (93) umzulagern, schlugen fehl. Nach 50-stündiger Thermolyse bei 160°C wurden die Ausgangs-
substanzen unverändert zurückgewonnen.



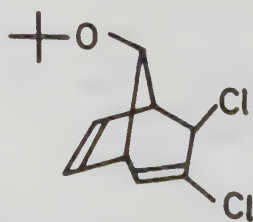
9.0. Die Konfiguration der Substituenten an den dargestellten Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-Derivaten

In den Verbindungen (50) können Stereoisomere sowohl bezüglich der Stellung der tert.-Butoxy-Gruppe an C-8 als auch des Chloratoms an C-4 existieren. Folgende Strukturzuordnungen sind anhand der ¹H-NMR-Spektren möglich.

Das charakteristische AB-System der Protonen H-6 und H-7 in den Dichloriden (50.2.) und (50.3.) ließ das 8syn- und das 8anti-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien erkennen.



50.2.

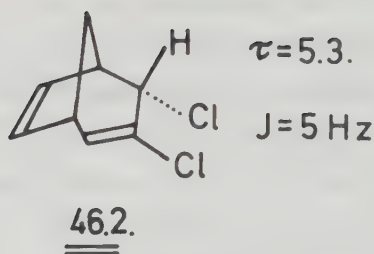
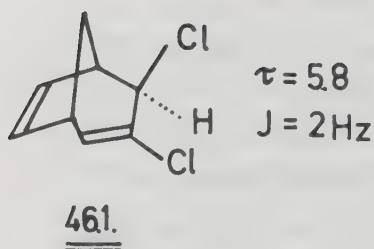


50.3.

Für beide Protonen (H-6 und H-7) wurde in (50.3.) zusätzlich zu den vicinalen Kopplungskonstanten eine Fernkopplung (W-Mechanismus⁸⁸) mit H-8syn beobachtet, worauf die Zuordnung der Stellung der tert.-Butoxygruppen in diesen Dichloriden beruht. Diese Kopplungskonstante ($J_{6,8}, J_{7,8} = 0.8\text{Hz}$) war auch im Resonanzsignal von H-8 (Triplett) zu sehen und den aus (50.3.) entstandenen Verbindungen (51.2., 52.2., 53.3.). Das Resonanzsignal von H-8 (Triplett) in (50.2.) mit der Kopplungskonstanten $J_{1,8}, J_{5,8} = 4.5\text{Hz}$ machte die Zuordnung zu den 8-substituierten Verbindungen (51.1., 52.1., 53.1.) der syn-Konfiguration möglich.

Hinsichtlich der Stellung des Chlors an C-4 erlaubte das Auffinden zweier Dubletts ($\tau=5.27, \tau=5.55$) mit verschiedenen Kopplungskonstanten eine weitere Zuordnung, ob endo- oder exokonfigurierte Allylchloride entstanden waren. So war in (50.2.) für das Dublett H-4 eine Kopplungskonstante $J_{4,5} = 5.5\text{Hz}$ zu erkennen, die auf das Vorliegen eines endoständigen Chloratoms in (50.2.) hindeutete. Die Kopplungskonstante $J_{4,5} = 2\text{Hz}$ in (50.3.) machte deutlich, daß dies von einer 4exo-Chlorverbindung herührte.

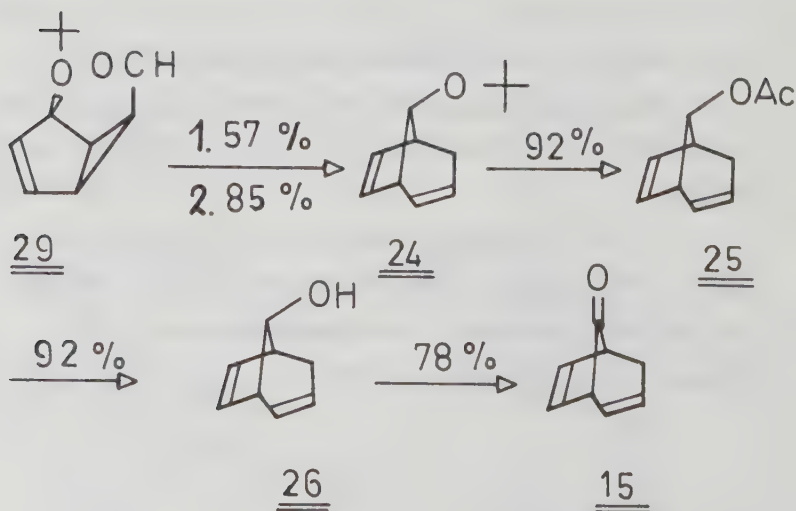
Diese Befunde gelten auch für die Dichloride (46.1.) und (46.2.), an denen Signale für die Protonen H-4 mit gleichartigen Kopplungskonstanten wie in (50.2., 50.3.) beobachtet wurden:



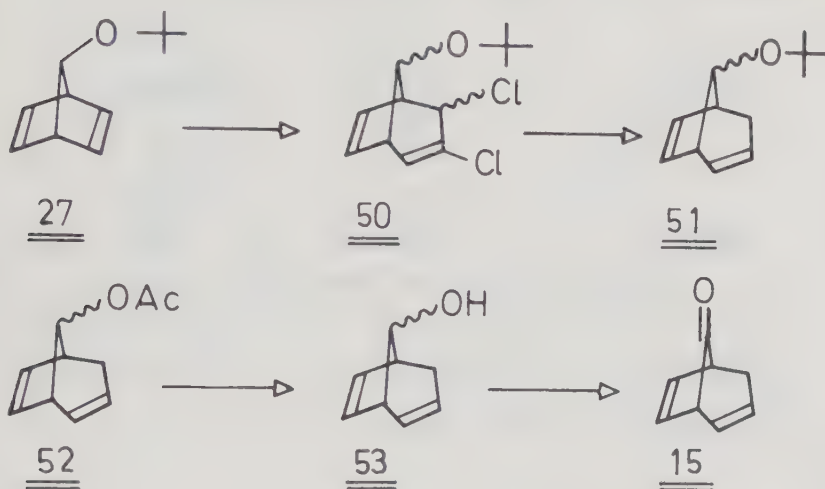
Die tetracyclischen Verbindungen (54,63,64,66) waren im Gemisch der jeweiligen bicyclischen Verbindungen durch das Signal (H-7, Singulett) nachzuweisen.

10.0. Zusammenfassung

Die Synthese des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (15) gelang auf dem von Klumpp beschriebenen Weg. Die Ausbeuten der Einzelschritte wurden dabei verbessert:

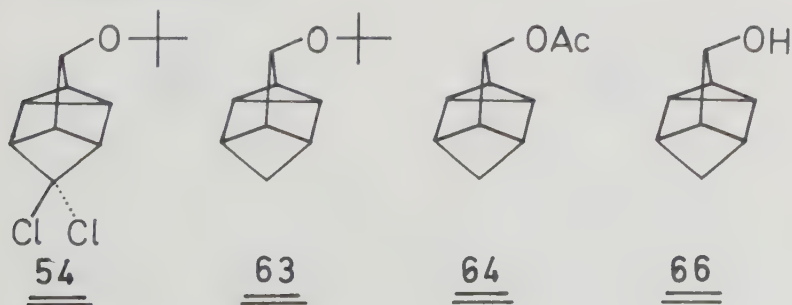


Durch eine weitere Reaktionsfolge wurde ein alternativer Zugang zum Keton (15) erschlossen:

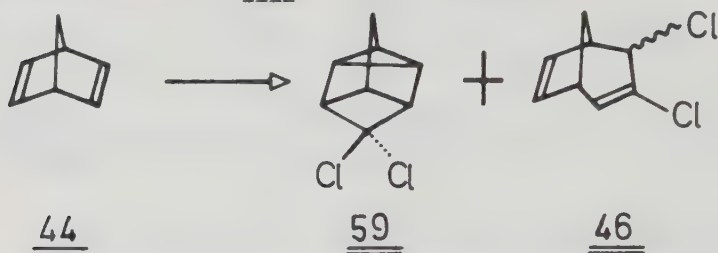


Durch Vergleich der Umsetzungen von (24) zu (25) und (51) zu (52) in beiden Reaktionsfolgen konnte gezeigt werden, daß die stereoisomeren Äther nicht den Weg eines gemeinsamen Carboniumions durchlaufen.

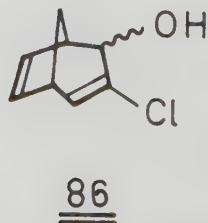
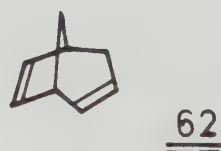
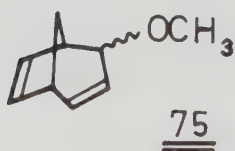
Bei der phasentransfer-katalysierten Addition von Dichlorcarben an (27) entstand nicht nur (50) sondern auch das Homo-1,4-Addukt (54), das weitere tetracyclische Verbindungen lieferte:



Eine analoge Homo-1,4-Addition von Dichlorcarben an Norbornadien (44) wurde ebenfalls beobachtet. Daneben entstanden (46) in hohen Ausbeuten:



In Anlehnung bereits bekannter Verfahren und durch weitere phasentransfer-katalysierte Dichlorcarben-additionen konnte die Darstellung folgender bicyclischer Verbindungen verbessert werden:



Die Umsetzung des Ketons (15) zum Olefin (11)
und weiter zum Anion (12) konnte bisher noch nicht
realisiert werden.



11



12

Experimenteller Teil
=====

11. Vorbemerkungen

1. Für die Dichlorcarbenaddition an Norbornen, Norbornadien und 7-tert.Butoxynorbornadien wurde ein Hochgeschwindigkeitsrührer der Firma Heidolph, Kelheim, benutzt.
2. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Tottoli der Firma W. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt.
3. Die Analysen wurden im Fachbereich Chemie — "Routineanalytik" — durchgeführt.
4. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer NaCl-Spektrophotometer 157 und einem Perkin-Elmer 521 aufgenommen.
5. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Varian Kernresonanzgeräten T60, A60, HA100 und XL-100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen.
6. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Varian Kernresonanzgeräten CFT-20 und XL-100 aufgenommen.
7. Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-C4-Massenspektrometer aufgenommen.
8. Folgende Gaschromatographen wurden benutzt: Perkin-Elmer PE 900, Perkin-Elmer F-21 und Beckmann GC-M.

Für die analytische Gaschromatographie standen folgende Säulen zur Verfügung:

- a) Kapillarsäule DC 200
300' x 0.01"
- b) Kapillarsäule UCON LB 550 X
45 m; $\varnothing$ 0.25 mm
- c) Carbowax; 1.8 m; $\varnothing$ 1/8 inch
- d) Silicongummi OV 1
0.9 m; $\varnothing$ 1/8 inch
- e) DC 200; 1.8 m; $\varnothing$ 1/4 inch

12.0. Darstellung von 4endo-tert.-Butoxybicyclo [3.1.0]
hex-2-en-6endo-carbaldehyd (29)

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurden 80g (0.49 mol) 7-tert.-Butoxynorbornadien, 1000 ml Methylenchlorid und 200 g Natriumcarbonat (wasserfrei) vorgelegt. Dazu ließ man 140 g Peressigsäure (42-46%) innerhalb von 60 Minuten unter Kühlung bei -15°C hinzutropfen, so daß die Temperatur nicht über -2°C anstieg. Man rührte 20h bei Raumtemperatur, filtrierte, eluierte die Salze mehrfach mit Methylenchlorid, entfernte das Lösungsmittel am Rotavapor und destillierte über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum (Sdp. 45°C - 52°C /1Torr). Man erhielt 55 g eines Gemisches von (28, 29, 30), das 5h bei 100°C isomerisiert wurde. Danach wurde erneut über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert, und man erhielt 50.8 g (57%)

einer farblosen Flüssigkeit, die bei 0°C kristallisierte.
Sdp. 45°-46°C/1Torr; Schmp. 81°-82°C (Petroläther 40°-60°C);
Schmp. Lit.²⁶⁾ 80°-82°C
Ausbeute: 57% (Lit.²⁶⁾ 56%)

¹H-NMR-Spektrum Nr.1

(-10°C, CDCl₃) (29) τ : 0.4 (d, J=6.5 Hz, 1H), 4.1 (q, J=5Hz, J=1Hz, 2H), 4.7 (d, J=5, 5Hz, 1H), 7.3 (t, J=7Hz, J=1Hz, 1H), 7.6 (m, 1H), 8.1 (q, J=7Hz, J=6.5Hz, 1H), 8.66 (s, 9H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr.2

(0°C, CDCl₃, TMS) (30) : 3.54 (d von d, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 3.96 (d, J=6Hz, 1H), 4.55 (d von d, J=6Hz, J=2.5Hz, 1H), 5.12 (t, J=6Hz, 1H), 5.72 (m, J=2.5Hz, 1H), 6.08 (m, J=3.5Hz, 1H), 7.27 (m, J=6Hz, 1H), 8.76 (s, 9H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 4

(CDCl₃, TMS, 30°C) 102.4 (C-4); 78.9, 76.7 (C-1, C-5)

¹³C-NMR-Spektrum

(29 30) (CDCl₃, TMS): 203.5, 143.5, 135.9, 128.9, 121.1, 102.3, 79.0, 76.9, 74.2, 74, 68.5, 38.1, 35.6, 33.8, 29.6, 28.6, (30), 28.3 (30)

Bei genügender externer Kühlung konnte auch mit einem Überschuß von Peressigsäure ohne Ausbeuteminderung epoxidiert werden.

Darstellung der Peressigsäure:^{91a)}

80 g Eisessig wurden mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure p.a. versetzt und nach langsamer Zugabe von 75 g

Wasserstoffperoxid (90%)⁹⁰⁾ 15h bei Raumtemperatur gerührt. Der Gehalt der Peressigsäure betrug 40-46%, wobei die Konzentrationsbestimmung nach^{91b)} durchgeführt wurde.

12.1. syn-tert.-butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (24)

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührer und Stickstoffzuleitung wurden 74 g (0.21 mol) Triphenylphosphoniumbromid in 400 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren tropfte man solange ätherische Phenyllithium-Lösung hinzu, bis das Phosphoniumsalz fast vollständig gelöst war. Nach 30 min. wurden 36 g (0.2 mol) 8endo-tert.-Butoxy-2-oxabicyclo [3.2.1] octa-3,6-dien/4endo-tert.-Butoxybicyclo [3.1.0] hex-2-en-6endo-carbaldehyd — gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran — hinzugegeben und vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Danach wurde hydrolysiert, mehrfach mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und der Rückstand im Vakuum (Sdp. 50°-70°C/2Torr) destilliert, wobei das verbliebene Triphenylphosphinoxid auf 200°C erhitzt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat mit einer 30 cm Spaltrohr- oder Füllkörperkolonne erneut fraktioniert, und man erhielt 28.5 g bis 30 g reines Produkt.

Sdp. 56°-57°C/2.5Torr, Ausbeute 80-85%

Lit.²⁶⁾ Sdp. 61°C/3Torr, Ausbeute 69%

¹H-NMR-Spektrum Nr. 5

(CDCl₃) τ : 3.72(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 4.1(m, 1H), 4.28
(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 4.4-4.6(m, 1H), 5.96(t, J=4.5Hz, 1H),
7.4-7.8(m, 3H), 8.2-8.36(m, 1H), 8.76(s, 9H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr.6

(CDCl₃/TMS) 140.1(C-7), 129.9, 128.6, 126.3, (C-6, C-2,
C-3, 3 olefinische C), 74.6 (C-8), 72.9 (C-9), 42.4/
41.2 (C-1, C-5), 28.6 (C-10, C-11, C-12), 24.7 (C-4, trägt
2H)

12.2. 8syn-Acetoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (25)

In einem 200 ml Weithals-Erlenmeyerkolben wurden
6.56 g (37 mmol) 8syn-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-
2,6-dien in 60 ml Eisessig und 12 ml Acetanhydrid gelöst
und im Eisbad gekühlt. Zu dieser Lösung gab man schnell
8.12 g (84 mmol) Perchlorsäure (70%), die auf 0°C vorge-
kühlt war, und durchmischte zwei Minuten unter Eis-
kühlung. Danach wurde auf 200 ml Eiswasser gegossen,
mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert, vorsichtig
mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt,
mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.
Nach Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne er-
hielt man 5,6 g reines Acetat: Sdp. 75°-80°C/12Torr,
Ausbeute 92%
(Lit.²⁷) Sdp. 70°-80°C/12Torr, Ausbeute 93,5%)

¹H-NMR-Spektrum Nr.7

(CDCl₃) τ : 3.75(ad, J=6Hz, 3Hz, 1H), 4.22(dd+m, J=6Hz, J=3Hz, 3H), 5.1(t, J=4.5Hz, 1H), 7.22(m, 2H), 7.92(m+s, 5H)

12.3. Bicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (26)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffzuleitung wurden aus 15.8 (0.66 g-Atom) Magnesiumspänen, 35.2 g (0.6 mol) Methyljodid und 400 ml Diäthyläther das Grignard-Reagenz hergestellt. Man gab bei Raumtemperatur 32.84 g (0.2 mol) 8syn-Acetoxybicyclo [3.2.1]octa-2,6-dien, gelöst in 200 ml Äther, langsam hinzu und rührte noch drei Stunden. Danach wurde hydrolysiert, filtriert und die Salze mehrfach und sorgfältig mit Äther gewaschen. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther langsam abdestilliert. Man erhielt 22.5 g (92%) reinen Alkohol, der sofort kristallisierte; Schmp. 71°C (Lit.²⁷) Schmp. 72°-73°C, Ausbeute 85,4%. Der Alkohol konnte auch durch Destillation gereinigt werden. Sdp. 75°-78°C/12Torr

¹H-NMR-Spektrum Nr. 8

(CDCl₃) τ : 3.7(ad, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 4.3(ad+m, J=6Hz, J=3Hz, 4H), 5.75(at, J=0.5Hz, J=4.5Hz, 1H), 7.3-8.52(m, 5H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 9

(CDCl_3 , TMS): 139.8(C-7), 131, 128.9, 127.8 (olefinische C-2, C-3, C-6), 74(C-8), 42.5, 40.2(C-1, C-5), 24.1(C-4 trägt 2H)

12.4. Darstellung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (15)

12.4.1. Oxidation mit Jones-Reagenz²⁸⁾

Zu 3.7 g (30 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (26) — gelöst in 200 ml Aceton — ließ man bei 5°C 8 ml Jones-Reagenz hinzutropfen und rührte anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur. Danach wurde mit 2 g Natriumacetat versetzt, filtriert, mehrfach mit Petroläther (40-60°C) extrahiert, dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde im Ölpumpenvakuum destilliert: Ausbeute 1.2 g (33%), Siedepunkt 32°C-35°C/0.2Torr. In Lit.²⁷⁾ befindet sich keine Angabe über Ausbeute und Siedepunkt.

12.4.2. Oxidation mit Jones-Reagenz nach Meinwald⁹²⁾

Zu einer Lösung von 2.44 g (20 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (26) in 100 ml Aceton ließ man 10 g des Reagenz (1.5 g Chrom(VI)-oxid, 2.5 g Schwefelsäure-18M, 6 ml Wasser) bei 10°C hinzutropfen und rührte zwei Stunden. Nach Zugabe von 20 ml gesättigter Natriumhydrogensulfitlösung wurde, wie in (12.4.1.) beschrieben, aufgearbeitet, und man erhielt 0.9 g (37%) Keton (15).

(Sdp. 32° - $35^{\circ}\text{C}/0.2\text{Torr}$)

12.4.3. Oxidation nach Pfitzner und Moffat³¹⁾

Die Lösungen von 2.44 g (20 mmol) bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol in 20 ml Dimethylsulfoxid und von 13 g (63 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml Benzol wurden vereinigt und nach Zugabe von 1 ml einer 5M Lösung von Phosphorsäure in Dimethylsulfoxid unter Feuchtigkeitsausschluß zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 200 ml Methylenchlorid versetzt, vier Stunden gerührt, filtriert und der Niederschlag fünfmal mit Methylenchlorid gewaschen. Die wäßrige Phase wurde fünfmal mit Methylenchlorid extrahiert und zwei Tage kontinuierlich mit Petroläther (40° - 60°C) extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit einer Füllkörperkolonne fraktioniert: Ausbeute 1.5 g (62%), Sdp. 32° - $35^{\circ}\text{C}/0.1\text{Torr}$.

Das Keton wurde gaschromatographisch gereinigt (PK F 21, SE 30, 1.6m, $\varnothing$ 23 mm, 100°C , 300 ml/min, N_2):

Ausbeute 1.0 g (41,6%)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Nr. 10

(CDCl_3) τ : 3.34(dd, $J=7\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$, H-7), 3.83(dd, $J=7\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$, H-6), 3.9-4.2(m, H-2), 4.4-4.8(m, $J=9\text{Hz}$, H-3), 7.2-7.5(m, 4H)

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 11

(CDCl_3 , TMS): 211.8(C-8), 139.4(C-7), 132.8, 130.4, 126.9(olefinische C, C-2, C-3, C-6), 47.2, 47.0(C-1, C-5), 33.2(C-4, trägt 2H)

IR-Spektrum Nr. 12

(CCl_4): 3042, 2970, 2902, 2840, 1774, 1630, 1265, 1098, 673 cm^{-1}

Massenpektrum Nr. 13

(20 eV, 25°C) m/e = 120(4.5%, M^+), 91(Basispeak, C_7H_7^+), 77(4.5%, C_6H_5^+), 65(3.8%, C_5H_5^+), 28(2.6%, CO^+)

12.4.4. Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat-(VI) ³²⁾
(Corey-Reagenz)

2.44 g (20 mmol) Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8syn-ol, gelöst in 20 ml Methylchlorid, wurden bei Raumtemperatur zu 6.5 g (30 mmol) Pyridinium-chlorochromat-(VI) in 100 ml Methylenchlorid gegeben und zwei Stunden gerührt. Danach wurde mit 100 ml Äther versetzt, filtriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die Lösung mit Wasser geschüttelt. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert:
Ausbeute 1.6 g (65%), Sdp. $70^\circ\text{--}72^\circ\text{C}/12\text{Torr}$

12.4.5. Oxidation nach Ratcliffe und Kedehurst³⁴⁾

Zu 47.5 g (0.6 mol) Pyridin, gelöst in 500 ml Methylenchlorid, wurden bei 0°C unter intensivem Rühren langsam 60 g (0.6 mol) Chrom(VI)-oxid p.a. hinzugegeben. Nach 30 min. wurden 12.2 g (0.1 mol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (26) in 100 ml Methylenchlorid hinzugefügt und zwei Stunden gerührt. Danach wurde filtriert, die Chromsalze mehrfach mit Äther und Äthanol gewaschen, die vereinigten organischen Phasen mit 5% wässriger Natronlauge, gesättigter Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und die Lösungsmittel i.Vak. (30 Torr) abdestilliert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert, und man erhielt 9 g (75%) Keton (15) vom Sdp. 70°-72°C/12Torr.

Wurde die Oxidation nach den in³⁴⁾ angegebenen Bedingungen durchgeführt (1.5 l Methylenchlorid, 15 min Rühren bei Raumtemperatur), so wurden 10 g eines Gemisches erhalten, das 3 g Keton (15) und 7 g Alkohol (26) enthielt (Sdp. 70°-75°C/12Torr).

Das Produktverhältnis wurde bestimmt durch Integration des Protons bei $\tau = 5.75$ (syn-Alkohol:H-8, Triplett) gegen das Proton bei $\tau = 3.3$ (Keton:H-7, d von d)

12.4.6. Oxidation nach Mukaiyama³⁶⁾

6.1. g (50 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (26) und 19.3 g (60 mmol) Methoxy-triäthylzinn⁹⁶⁾ wurden in 200 ml Toluol gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß gehalten, wobei Methanol und Toluol ab-

destilliert wurden (80° - 120°C). Zum verbliebenen öligen Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-oxy-triäthylzinn (37) wurden unter Stickstoffatmosphäre 200 ml Tetrahydrofuran und 23.1 g (0.1 mol) methoxy-triäthylzinn gegeben und innerhalb von 20 min mit 8.2 g (51mmol) Brom bei Raumtemperatur oxidiert. Danach wurde mit 20 ml Thiosulfatlösung (5%), 20 ml Kaliumhydroxid (5%) versetzt, fünfmal mit Äther extrahiert und die Extrakte mit 5% Kaliumhydroxidlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde über eine 10 cm Füllkörperperkolonne destilliert, und man erhielt 4.7 g (78%) Keton (15) vom Siedepunkt 70° - $72^{\circ}\text{C}/12\text{Torr}$.

Der Rückstand enthielt Triäthylzinnbromid (identifiziert durch ^1H -NMR-Spektrum).

Das Alkoxid (37) wurde nicht isoliert (widerlicher Geruch).

Spektroskopische Daten vergl. (12.4.3.)

13.0. Versuche zur Epoxidierung von 7-Acetoxybicyclo [2.2.1]heptadien (38)

Unter intensivem Kühlen tropfte man langsam bei -15°C 57 g (0.3 mol) Peressigsäure (41%) zu einer Suspension von 60 g (0.4 mol) 7-Acetoxybicyclo[2.2.1]heptadien (37) (38) in 106 g (1 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat und 750 ml Methylenchlorid (ab 0°C heftige Reaktion). Weitere sechs Stunden wurden bei 0°C und 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde filtriert, die Salze sorgfältig mit Methylenchlorid gewaschen, die Lösung

am Rotavapor eingeengt, auf Peroxide geprüft, mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels drei Stunden bei 100°C belassen. Die anschließende Destillation ergab 25 g (37%) eines Öls vom Siedepunkt 50°-76°C/0.3Torr, das nach 4-6h gelblich wurde. Nach weiterer Reinigung über eine 30 cm Spaltrohrkolonne erhielt man 16 g (24%) eines farblosen Öls vom Siedepunkt 88°-94°C/0.6Torr. Die einzelnen Fraktionen enthielten laut ¹H-NMR-Spektrum 4endo-Acetoxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6endo-carbaldehyd (40) bis maximal 40%. Die gaschromatographische Abtrennung führte zu keiner weiteren Reinigung (SE 30, 150°C, 140 psi, N₂).

¹H-NMR-Spektrum Nr. 14

(CCl₄) τ : 1.4(d, J=5Hz, Aldehydproton!), 3.4-5.6(q+m), 6.4-8.2(m+3s)

Auch bei -20°C und -50°C konnte weder in Chloroform noch in Methylenchlorid einheitlich epoxidiert werden. Die Lösungen von Peressigsäure (46%) wurden dabei sowohl äquivalent als auch im Überschuß eingesetzt.

Die Verwendung von 3-Chlorperbenzoesäure führte bei 0°C nur zu teilweisem Umsatz (30-40%).

13.1. Umwandlung von 8syn-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (24) zu Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-8syn-ol (26)

Das Gemisch von 7.2 g (40 mmol) 8syn-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (24) und 18.5 g (0.11 mol) 8syn-Acetoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (25) wurde auf eine Säule (100 cm, Ø 3 cm) mit 300 g Aluminiumoxid (Aktivität II, neutral, E.Merck) gegeben und mit 1.5 l Petroläther (40°-60°C) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 17.5 g Acetat (25). Die Säule wurde zwei Tage trocken stehen gelassen, und man erhielt nach bluierung mit viel Chloroform 6.5 g Alkohol (26). Der Äther (24) war in keiner der Fraktionen nachweisbar.

17.8 g (0.1 mol) 8syn-tert.-Butoxybicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (24) — gelöst in 100 ml Petroläther (40°-60°C) — wurden auf eine Säule mit 200 g Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral) gegeben, vier Tage stehen gelassen, mit Petroläther, anschließend mit Chloroform eluiert, und man erhielt 4.5 g (25%) Alkohol (26), identifiziert durch sein ¹H-NMR-Spektrum (vergl. 12.3.). Der unumgesetzte Äther (24) wurde quantitativ in der Petrolätherfraktion zurück gewonnen.

Die Verwendung von Aluminiumoxid verschiedener Aktivität und der Zusatz von katalytischen Mengen an Perchlorsäure erbrachte keine Ausbeuteverbesserung.

14.0. 8syn/anti-tert.-Butoxy-3,4endo/exo-dichlor-
bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien (50.2., 50.3.) und
4,4-Dichlor-7tert.-butoxytetracyclo
[3.3.0.0^{2,8}3,6] octan (54)

In einer 2l-Flasche (NS 29) wurden 82 g (0.5 mol)
7-tert.-butoxynorbornadien in 700 ml Chloroform, 100 ml
Äthanol und 2 g Triäthylbenzylammoniumchlorid gelöst.
Unter starkem Rühren (1100-1200 U/min.) wurden bei 0°C
innerhalb von 6 Stunden 500 g 50% Natronlauge hinzuge-
tropft (Dosiertrichter). Nach 20h wurden weitere 200 ml
Chloroform hinzugegeben und insgesamt 60h gerührt.
Danach wurde mit Wasser versetzt, mehrfach mit Chloroform
extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Wasser ge-
waschen. Das Chloroform wurde am Rotavapor abgezogen
und anschließend mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe über
eine 10 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt
64.5 g (55%) farbloses Öl vom Sdp. 65°-68°C/10⁻⁴Torr.
Das Gaschromatogramm (PE 900, Kapillarsäule UCON LB 550 X
45 m, Ø 0.25 mm, 130°C, 40 psi, He) zeigte drei Produkte :
34% (50.2.), 27% (50.3.) und 39% (54).

¹H-NMR-Spektrum Nr. 15

(CDCl₃) (50.2.) τ : 3.54(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 3.55
(d, J=7Hz, 1H), 3.9(ad, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 5.27(d, J=5.5Hz,
1H), 5.84(t, J=4.5Hz, 1H), 8.76(s, 9H)
(50.3.) τ : 3.38(ddd, J=6Hz, J=3Hz, J=1Hz, 1H), 3.77
(td, J=7Hz, J=1Hz, 1H), 4.05(ddd, J=6Hz, J=3Hz, J=1Hz, 1H)
5.55(d, J=2Hz, 1H), 5.52(s, 1H), 8.80(s, 9H)

(54) τ : 5.78(s, 1H), 8.80(s, 9H)

IR-Spektrum Nr. 16

(50.2., 50.3., 54) (film) 3070, 2980, 1630, 1620, 1395, 1365, 1195, 1120, 1080, 865, 845, 755, 712, 680 cm^{-1}

14.1. 8syn/anti-tert.-butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-
dien (51.1., 51.2.) und 7-tert.-butoxytetracyclo
[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octan (63)

50 g Natrium (2.17 g-Atom) wurden in einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffzuleitung zu einer Lösung von 900 ml Tetrahydrofuran und 200 g (2.16 mol) tert.-Butanol als Grobdraht eingepreßt. Man erhitzte zum Sieden und ließ unter Stickstoff innerhalb einer Stunde 54.4 g (0.22 mol) des Gemisches von 8syn/anti-tert.-Butoxy-3,4endo/exo-dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (50.2., 50.3.) und 4,4-dichlor-7-tert.-butoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octan (54), gelöst in 250 ml Tetrahydrofuran, hinzutropfen. Nach 12h unter Rückfluß kühlte man ab, entfernte das überschüssige Natrium und versetzte unter Rühren mit 200-300 ml Methanol. Danach wurde vorsichtig hydrolysiert (Liswasser) und mehrfach mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ergab 32.5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 78°-81°C/12Torr. Ausbeute 82.7%

Das Gaschromatogramm (PE 900, Kapillarsäule UCON LB 550 X, 45m, Ø 0.25 mm, 130°C, 30 psi, He) zeigte drei Produkte:

57% 8syn-Äther (51.1.)=(24)

17% 8anti-Äther (51.2.)

25% Tetracyclus (63)

¹H-NMR-Spektrum

(51.1.) siehe Seite 58

¹H-NMR-Spektrum Nr. 17

(51.2.) (CDCl₃) τ : 6.04(t, J=0.8Hz, 1H), 8.81(s, 9H) und

(63) τ : 5.98(s, 1H), 8.80(s, 9H)

IR-Spektrum Nr. 18

(Film) 3058, 3030, 2950, 1821, 1630, 1586, 1472, 1390, 1362, 1195, 1106, 1083, 895, 772, 732, 670 cm⁻¹

14.2. 8syn/anti-Acetoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

(52.1., 52.2.) und 7-Acetoxytetracyclo

3.3.0.0^{2,8}3,6octan (64)

6,6 g (37 mmol) des Gemisches der drei Äther (51.1.), (51.2.) und (63) wurden, wie in (12.2.) beschrieben, umgesetzt und ergaben 3.9 g = 64% syn/anti-Acetat vom Siedepunkt 80°-90°C/14Torr.

Das Gaschromatogramm (PE 900, Kapillarsäule UCON LB 550 X, 45 m, Ø 0.25 mm, 130°C, 40 psi, He) zeigte drei Produkte:

46% syn-Acetat (52.1.)

39% anti-Acetat (52.2.)

15% 7-Acetoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (64)

Zur weiteren Reinigung wurde über eine 10 cm Füllkörperkolonne destilliert. Das Destillat bestand laut Gaschromatogramm zu 51.2% aus syn-Acetat (52.1.) und 44.8% anti-Acetat (52.2.)

(Gaschromatographiebedingungen wie oben)

¹H-NMR-Spektrum

(52.1.) siehe Seite 59

¹H-NMR-Spektrum Nr. 19

(CCl₄) (52.2.) τ : 3.8(ddd, J=6Hz, J=3Hz, J=1Hz, 1H),

4.35(ddd, 1H), 5.19(t, J=1Hz, 1H), 8.2(s, 3H) und

(64) τ : 5.12(s, 1H), 8.16(s, 3H)

IR-Spektrum Nr. 20

(Film) 3050, 3000, 2950, 1740, 1600, 1380, 1250, 1063, 1050, 742 cm⁻¹

14.3. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn/anti-ol (53.1.,
53.2.) und 7-Hydroxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (66)

Das Grignard-Reagenz wurde aus 6.6 g (0.24 g-Atom) Magnesiumspänen, 35.5 g (0.25 mol) Methyljodid und 300 ml Diäthyläther hergestellt, mit 13.63 g (83 mmol) syn/anti-Acetat (52.1., 52.2.) und 7-Acetoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (64), wie in (12.3.) beschrieben, umgesetzt. Dabei erhielt man 7.2 g (71.4%) syn/anti-

Alkohol vom Siedepunkt $70^{\circ}\text{--}85^{\circ}\text{C}/12\text{Torr}$.

Eine kleine Probe wurde zweimal durch Destillation gereinigt, wobei sich Kristalle bildeten, die an der Luft zerflossen.

Das analytische Gaschromatogramm (PE 900, Kapillarsäule UCON LB 550 X, 45 m, $\varnothing$ 0.25 mm, 80°C , 40 psi, He) zeigte drei Produkte:

63% Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn-ol (53.1.)

22% Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8anti-ol (53.2.)

15% 7-Hydroxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (66)

Durch präparative Gaschromatographie konnten die Alkohole nicht getrennt werden (Säulen DC 200 und SE 30; 1,8 m, $\varnothing$ 1/4 inch; Säulenofen $60^{\circ}\text{--}140^{\circ}\text{C}$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ Nr. 21

(CCl_4) (53.1.) siehe Seite 59

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ Nr. 22

(CDCl_3) (53.2.) τ : 5.96(t, $J=1\text{Hz}$, 1H) und (66) τ : 5.92 (s, 1H)

14.4. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (15)

Oxidation mit Jones-Reagenz²⁸⁾

6.2g (51 mmol) des Gemisches von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8syn/anti-ol (53.1., 53.2.) und 7-Hydroxybicyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (66) wurden mit 12 ml Jones-Reagenz wie in (12.4.1.) beschrieben umgesetzt und ergaben 2 g des Ketons (15) in einer Ausbeute von 33% (Sdp. $32^{\circ}\text{--}35^{\circ}\text{C}/0.1\text{Torr}$). Spektroskopische Daten vergl. Seite 61

Oxidation nach Pfitzner und Moffat ³¹⁾

Die Lösungen von 4.88 g (40 mmol) syn/anti-Alkohol (53.1. und 53.2.) und (66) in 40 ml Dimethylsulfoxid und von 26 g Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Benzol wurden wie in (12.4.3.) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation über eine 10 cm Füllkörperkolonne ergab 3.0 g (62%) keton (15).

(Sdp. 32°-35°C/0.1Torr). Spektroskopische Daten vergl. Seite 61

15.0. Wittig-Olefinierung von bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (15)

Zur Suspension von 11.4 g (32 mmol) Triphenylphosphoniumbromid in 150 ml Diäthyläther wurde n-Butyllithium (20% in n-Hexan) solange zuge tropft, bis das Salz fast vollständig gelöst war. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde auf -20°C gekühlt, 3,6 g (30 mmol) Bicyclo[3.2.1] octa-2,6-dien-8-on (15) — gelöst in 100 ml Diäthyläther — langsam hinzugegeben, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Nach 60 min Rühren bei Raumtemperatur wurde drei Stunden unter Rückfluß gehalten, auf Eiswasser gegeben, mehrfach mit Äther extrahiert, die Extrakte mit wenig Ammoniumchlorid neutralisiert, mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels wurde bei 30°-40°C/10⁻²Torr destilliert. Der Rückstand erstarrte dabei zu einer gelblichen glasartigen Masse, aus der sich lediglich Triphenylphosphinoxid isolieren ließ.

Alle Versuche, 8-Methylenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (11) in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran zwischen -70°C bis $+65^{\circ}\text{C}$ darzustellen, schlugen fehl. Arbeitete man im Überschuß an Keton (12), wurde die entsprechende Menge unumgesetzten Ketons zurückgewonnen.

15.1. 8-Hydroxy-8-n-butylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (69)

1.2 g (10 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (15) wurden in 50 ml Diäthyläther gelöst und bei Raumtemperatur mit 5 ml n-Butyllithium (2 m in n-Hexan) versetzt. Nach Hydrolyse wurde fünfmal ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und destilliert. Man erhielt 1.4 g (80%) eines farblosen Öls vom Siedepunkt 90°C - $95^{\circ}\text{C}/12\text{Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Nr. 23

(CDCl_3) τ : 3.7-4.4(2dd, m+m, 4H), 7.3(s, 1H), 7.2-9.4(m, 13H)

IR-Spektrum Nr. 24

(Film) 3500, 3050, 2950, 1770, 1630, 1595, 1380, 1360, 1160, 1095, 780, 680 cm^{-1}

Die Addition von n-Butyllithium an (15) bei -70°C lieferte ebenfalls 8-Hydroxy-8-n-butylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien in einer Ausbeute von 80%.

16.0. Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbaldehyd (76)⁹⁴

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 212 g (2 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 150 g (1.6 mol) Norbornadien und 1200 ml Methylenchlorid tropfte man langsam 150 g (0.81 mol) Peressigsäure (41%)⁸⁹, wobei die Temperatur unter 20°C bleiben sollte. Man rührte über Nacht, filtrierte und wusch die Salze mit Methylenchlorid. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonne.

Ausbeute 45-51 g (26-30%), Sdp. 37°-41°C/12Torr
(Ausbeute Lit. ⁹⁴: 70%)

Auch durch Verwendung von Peressigsäure (46%) im Überschuß (bis 2.5 äquivalent) bei 0°C und -20°C konnte die Literaturausbeute nicht erzielt werden.

Zur weiteren Reinigung fraktionierte man über eine 30 cm Füllkörperkolonne. (Sdp. 38°-39°C/12Torr ; Eis-Kochsalzkühlung, um Verluste zu vermeiden)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 25

(CCl₄): enthielt neben 70% (76) 30% 2-Oxabicyclo [3.2.1]octa-3,6-dien, τ : 0.9(d, J=6Hz, 1H), 4.2(s, 2H), 7.2-8(m, 4H), 3.6(dd, J=5Hz, J=2.5Hz, 1H), 4.2(m, 1H), 4.7(dd, 1H), 5.1(m, 1H), 5.2(s, 1H), 7.2-8(m, 4H)

16.1. 4-endo/exo-Methoxycyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (75)

Zu einer Suspension von 140 g (0.41 mol) Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid⁷⁶ in 400 ml Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff solange frisch bereitete

Phenyllithiumlösung eingetropft, bis das Phosphoniumsalz fast vollständig gelöst war. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde 43.2 g (0.4 mol) Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbaldehyd (76) — gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran — hinzugegeben und sechs Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach der Aufarbeitung — wie in 12.1. beschrieben — erhielt man bei der Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne 25 g (46%) eines Gemisches von 4-endo/exo-Methoxycyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (75) vom Siedepunkt 68°-70°C/12Torr. Nach 8-stündigem Erhitzen auf 160°C lagen laut Gaschromatogramm (Carbowax 20M, 140°C, 40 psi, N₂) zwei Produkte im Verhältnis 2:1 vor.

Nach weiterem achtstündigen Erhitzen auf 160°C wurde über eine 30 cm Füllkörperkolonne destilliert und der exo-Äther durch präparative Gaschromatographie (5% Chromosorb G, 1.8 m, 140°C, 120ml/min, N₂) abgetrennt. (Lit.⁷⁴) keine Ausbeuteangabe)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 26

(CDCl₃) τ : 3.52(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 3.7(m, 1H), 4.05(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 4.7(dt, J=10Hz, J=2.5Hz, 1H), 6.08(m, 1H), 6.6(s, 3H), 7.3-8.2(m, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 62

(CDCl₃, TMS) 142.7, 137.2, 130, 124.9(4 olefinische C), 76.1(C-4), 56(C-9), 44.3(C-1, C-5), 39.3(C-8)

IR-Spektrum Nr. 63

(Film) 3030, 2940, 2820, 1585, 1450, 1380, 1355, 1190, 1095, 960, 910, 820, 740, 705, 635 cm⁻¹

16.2. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (62)

In eine Suspension von 146.8 g (0.41 mol) Triphenylmethylphosphoniumbromid in 400 ml Tetrahydrofuran wurde eine ätherische Lösung von Phenyllithium unter Stickstoff solange zugetropft, bis sich das Phosphoniumsalz fast vollständig gelöst hatte. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 43.2 g (0.4 mol) bicyclo [3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbaldehyd (76) — gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran — hinzugegeben und sechs Stunden unter Rückfluß gehalten. Danach wurde ein Teil der Lösungsmittel (400-500 ml Äther/Tetrahydrofuran) abdestilliert, nach Abkühlen hydrolisiert, fünfmal mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und nach Entfernen von Äther und Tetrahydrofuran über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert: 25 g (60%), Sdp. 118°-123°C/760 Torr (Lit.⁷⁸) Ausbeute: 70%

Zur weiteren Reinigung wurde nach Zusatz von Hydrochinon über 60 cm Drehbandkolonne fraktioniert, und man erhielt 23 g (55%)(62) vom Siedepunkt 121.5°-122°C/760 Torr.

Spektroskopische Daten siehe 17.2.

ESR-Spektrum Nr. 40

(Di-tert.-butylperoxid, -80°C, 1000 Watt-Hg-Hochdrucklampe, 40 Gauss) keine Zuordnung möglich.

17.0. 3,4endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-
dien (46) und 4,4-Dichlortetracyclo
[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octan (59)

In einer 2l-Flasche (Nb 29) wurden 158.2 g Norbornadien (1.5 mol) in 900 ml Chloroform und 100 ml Äthanol gelöst, mit 3 g Triäthylbenzylammoniumchlorid versetzt und unter Rühren (1100-1200 U/min) 600 g NaOH (50%) innerhalb von fünf Stunden bei 0°C zugetropft (Dosiertrichter). Nach 20 Stunden Rühren bei 0°C und 10-15 Stunden bei Raumtemperatur wurde auf zwei bis drei Liter Wasser gegeben, mehrfach mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen und die Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Die Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ergab 144 g (55%) einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 34°-37°C/0.1Torr.

(Lit.42) bdp. 90°C/0.4Torr, Ausbeute 24%

Das Gaschromatogramm (PE 900, 0.9 m Silicongummi OV1, Ø 1/8 inch, Säulenofen 70°C, 30 psi, He) zeigte drei Substanzen:

75% 3,4exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (46.1.)
 7% 3,4endo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (46.2.)
 16% 4,4-Dichlortetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octan (59)
 und 2% Verunreinigung

¹H-NMR-Spektrum Nr. 27

(CCl₄) (46.1.) τ : 3.42(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 3.63(d, J=7Hz, 1H), 4.13(da, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 5.8(d, J=2Hz, 1H), 6.84(m, 1H), 7.12(m, 1H), 7.7+8.4(m, 2H)
 (46.2.) τ : 5.29(d, J=5Hz, 1H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 28

(46.1.) (CDCl₃, TMS): 145.9, 137.04, 129 (C-2, C-6, C-7, 3 olefinische C), 129.1 (C-3, s), 60.3 (C-4), 48.6 (C-5), 39.9 (C-1), (37.7, C-8, trägt 3H)

(46.2.) 141.5, 136, 130.6 (C-2, C-6, C-7, 3 olefinische C) 129.3 (C-3, s), 61.5 (C-4), 47.7, 44.4 (C-5, C-1), 39.90 (C-8!)

IR-Spektrum Nr. 29

(CsJ, Schichtdicke 0.025 mm) 3068, 2965, 1720, 1680, 1639, 1580, 1450, 1325, 1040, 960, 880, 840, 756, 715, 596, 492, 336 cm⁻¹

17.1.0. 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (87)⁸⁶⁾

Zu einer siedenden Suspension von 25 g (0.66 mol) Lithiumalanat in 800 ml Tetrahydrofuran wurden 87.5 g (0.5 mol) 3,4endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (46), gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran, langsam hinzugetropft und 50-60 Stunden unter Rückfluß gehalten. Danach wurde vorsichtig mit Methanol/Wiswasser hydrolysiert, nach Zugabe von 100 ml Schwefelsäure (2n) mehrfach mit Petroläther (60°-70°C) extrahiert, mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und die Lösungsmittel abdestilliert. Die anschließende Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne ergab 57 g (81%) (87). Sdp. 58°-70°C/14 Torr (Lit.⁸⁶⁾: Sdp. 75°-76°C/31Torr, Ausbeute 53%)

Zur weiteren Reinigung wurde über eine 30 cm Füllkörperkolonne destilliert: 53 g (77%), Sdp. 59°-61°C/14Torr.

¹H-NMR-Spektrum Nr. 30

(CDCl₃) τ : 3.78(ddd, J=6Hz, J=3Hz, J=0.5Hz, 1H), 3.86
(d, J=7Hz, 1H), 4.21(ddd, J=6Hz, J=3Hz, J=0.5Hz, 1H),
7.2-7.5(m, 2H), 7.8-8.4(m, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 31

(C₆D₆, TMS): 139.3(C-7), 130.7, 130.3(2 olefinische C),
129.9(C-3), 40.7(C-4, trägt 2H), 39.6, 39.4(C-1, C-5),
36.6(C-8, trägt 2H)

IR-Spektrum Nr. 32

(Film) 3060, 2950, 2900, 2870, 2830, 1630, 1585, 1450,
1425, 1348, 1330, 1030, 955, 830, 730, 695, 455, 405 cm⁻¹

17.1.1. Anthalogenierung mit Natriumborantat/
Dioxan/Wasser

Zu einer Suspension von 30 g (0.8 mol) Natriumborantat
in 800 ml Dioxan und 200 ml Wasser wurden 87.5 g (0.5
mol) 3,4 endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien
(46), gelöst in 200 ml Dioxan, bei 60°-70°C hinzuge-
tropft, über Nacht (12-15h) bei dieser Temperatur ge-
rührt und anschließend 5-6h unter Sieden erhitzt. Die
weitere Aufarbeitung — wie in 17.1. beschrieben —
ergab 59.7 g (85%) 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien
(87).

Reinheit > 98%, gaschromatographisch bestimmt (SE 30,
150°C, 40 psi, N₂)

Spektroskopische Daten siehe 17.1.0.

17.2. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (62)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Metallrückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffzuleitung wurden 100 ml tert.-Butanol in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und 46 g (2 g-Atom) Natrium als Grobdraht eingepresst. Man erhitzte zum Sieden, ließ innerhalb einer Stunde 52.5 g (0.3 mol) des Gemisches von 3,4endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 4,4-Dichlortetracyclo[3.3.0.0²,80³,6]octan (46.1, 46.2, 59), gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, hinzutropfen und kochte weitere acht Stunden unter Rückfluß. Nach Aufarbeitung, wie in (14.1) beschrieben, erhielt man nach Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne 17.6 g (55%) Dien (62) vom Siedepunkt 115°-128°C.

Zur weiteren Reinigung wurde über eine 60 cm Drehbandkolonne nach Zusatz von Hydrochinon destilliert:

12.5 g (39.3%) Dien (62) vom Siedepunkt 123°-124°C/760Torr.

(Lit.⁷⁸): Sdp. 121°C/760Torr; Lit.⁹⁵): Sdp. 124°-125°C/760Torr).

¹H-NMR-Spektrum Nr. 33

(CDCl₃) τ : 3.76(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 3.96(m, 1H), 4.32(dd, J=6Hz, J=3Hz, 1H), 4.78(m, J=8Hz, 1H), 7.36(m, 2H), 7.5-8.4(m, 4H)

Die Angaben in der Literatur^{38,93,78}) differieren zum Teil erheblich.

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 34

(CDCl_3 , TMS): 139.8, 134.1, 130.2, 123.9 (4 olefinische C); 40.9(C-4, trägt 2H); 38.9, 38.6(C-1,C-5); 28.9 (C-8, trägt 2H)

IR-Spektrum Nr. 35

(Film) 3060, 3020, 2950, 2880, 2860, 1625, 1575, 1425, 1340, 1315, 1212, 1170, 910, 895, 880, 725 cm^{-1}

17.3. 3-Chlor-4endo/exo-hydroxybicyclo[3.2.1]octa-
2,6-dien (86)

In einen 4l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 150 g (0.86 mol) 3,4 endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien in 2.5 l Aceton und 100 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 200 g (1.2 mol) Silbernitrat vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Danach wurde mit 40 g Natriumcarbonat, gelöst in 300 ml Wasser, und mit 120 g Kochsalz, gelöst in 500 ml Wasser versetzt und filtriert. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit Diäthyläther gewaschen, das Filtrat mehrfach mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser und gesättigter Sodalösung gewaschen und anschließend die Lösungsmittel nach Einengen und Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotavapor entfernt. Nach Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne erhielt man ein farblosen Öl (112 g, 84%, Sdp. $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}/0.1\text{Torr}$, $n_{\text{D}}^{25} = 1.5279$), das nach einigen Tagen bei -20°C kristallisierte (Schmp. $61^\circ\text{--}63^\circ\text{C}$)

Zur Analyse wurde aus Petroläther $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ /Methylen-

chlorid (4:1) umkristallisiert: Schmp. 61° - 62°C

C-H-Cl-Bestimmung

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}$ (156.61)

Ber. C 61.36 H 5.79 Cl 22.63

Gef. C 60.87 H 5.70 Cl 22.7

^1H -NMR-Spektrum Nr. 36

$(\text{CDCl}_3)\tau$: 3.46(dd, $J=5.5\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$, 1H), 3.58(d, $J=7\text{Hz}$, 1H),
4.04(dd, $J=5.5\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$, 1H), 5.67(d, $J=5\text{Hz}$, 1H), 6.7(m, 1H),
7.18(m, 1H), 7.48(s, 1H), 8.05(m, 2H)

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 37

$(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ endo-Alkohol (86.2): 143.7, 134.7 130.5
(3 olefinische C), 132.4(C-3), 71.2(C-4), 47, 44.3 (C-1,
C-5), 40.4(C-8)
exo-Alkohol (86.1): 144.4, 135.5, 130.5(3 olefinische C),
70.9(C-4), 46.7, 40.3, 37.8(C-8, trägt 3H)

IR-Spektrum Nr. 38

(KBr) 3260 (breit), 2970, 2945, 2870, 1640, 1450, 1350,
1325, 1060, 890, 825, 745, 720 cm^{-1}

Massenspektrum Nr. 39

(70 eV, Quellentemperatur 100°C) m/e 156(53%, M^+), 121
(27%), 103 (32%), 91 (59%), 77 (47%), 66 (Basispeak),
65 (25%), 39 (25%)

17.4. 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on (83)

7.8 g (50 mmol) 3-Chlor -4endo/exo-hydroxybicyclo
[3.2.1] octa-2,6-dien (86) wurden mit 21.5 g (0.1 mol)
Pyridinium-chlorochromat-(VI) ³²⁾ wie in (12.4.4.) um-
gesetzt, und man erhielt 6.0 g (65%) Keton (83) vom
Siedepunkt 55°-60°C/0.1Torr.

(Lit. ⁸³⁾ Ausbeute: 58%, Oxidation mit MnO₂).

¹H-NMR-Spektrum Nr. 42

(CDCl₃) τ : 2.6(a, J=7Hz, 1H), 3.3(dd, J=5.5Hz, J=3Hz, 1H),
3.8(dd, J=5.5Hz, J=3Hz, 1H), 6.45(m, 1H), 6.68(m, 1H),
7.5(m, 2H)

IR-Spektrum Nr. 43

(Film) 2995, 2900, 1700, 1645, 1610, 1460, 1140, 1120,
1045, 900, 725 cm⁻¹

18.0. 3,4exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (49)⁴⁰⁾

122 g (1.3 mol) Norbornen, 900 ml Chloroform, 100 ml
Äthanol, 3 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 550 g
Natriumhydroxid (50%) wurden, wie in(17.0.) beschrieben,
umgesetzt (drei Tage Rühren bei Raumtemperatur) und
man erhielt 150 g (85%) Dichlorid (49) vom Siedepunkt
68°-72°/0.5Torr (n_D^{25} 1.5333)

(Lit. ⁴⁰⁾ Ausbeute: 74%, Sdp. 51°C/0.4Torr)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 44

(CCl₄) τ : 3.9(d, J=7Hz, 1H), 5.8(d, J=2.5Hz, 1H), 7.2(m, 2H),
7.6-8.8(m=6H)

IR-Spektrum Nr. 45

(Film) 3040, 1630, 1450, 1305, 1223, 1052, 975, 960,
870, 795, 750 cm⁻¹

18.1. 3-Chlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (73)

88.5 g (0.5 mol) 3,4exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (49) wurden, wie in (17.1.9) beschrieben, mit 38 g (1 mol) Lithiumalanat in 500 ml gereinigtem Tetrahydrofuran umgesetzt und, man erhielt 60 g (85%) 3-Chlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (73) vom Siedepunkt 66°C/14Torr. (Lit.⁴⁰) Ausbeute: 86%, Sdp. 56°C/10Torr).

¹H-NMR-Spektrum Nr. 46

(CDCl₃) τ : 4.04(d, J=7Hz, 1H), 7.2-7.7(m, 3H), 7.8-8.7(m, 7H)

IR-Spektrum Nr. 47

(KBr) 325, 2950, 2860, 2840, 1640, 1450, 1355, 1280,
1080, 960, 715, 690 cm⁻¹

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 62

(C₆D₆, TMS) 131.3(C-2), 130.7(C-3), 44.8(C-4, trägt 2H),
36.5, 35.3(2C), 34.6, 30.4(6aliph. C)

18.2. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72)

Eine Lösung von 25.7 g (0.18 mol) 3-Chlorbicyclo [3.2.1]oct-2-en (73) in 30 ml Diäthyläther wurden entsprechend der Vorschrift (Lit.⁴⁰) mit 12.5 g Natrium in 500 ml flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach Zersetzen mit Methanol und Extrahieren mit Äther wurden 12 g (63%) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72) vom Sdp. 133°-135°C erhalten. (Lit.⁴⁰): Ausbeute 63%, Sdp. 133°C)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 48

(CCl₄) τ : 4.2(m, 1H), 4.75(m, J=9Hz, 1H), 7.75(m, 3H), 7.9-8.9(m, 7H)

IR-Spektrum Nr. 49

(Film) 3030, 2950, 1640, 740, 680 cm⁻¹

19.0. Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octanon-3 (90)³⁸⁾ und
3-Chlortricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octen-3 (89)

28.1 g (0.2 mol) 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien. (87) wurden bei 0°C mit 200 ml eiskalter Schwefelsäure (80,%) zehn Minuten intensiv gerührt, danach auf Eiswasser gegeben, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mehrfach ausgeäthert und mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Äthers wurde über eine 30 cm Füllkörperkolonne destilliert, und man erhielt 18.5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 95°-96°C/13Torr, Laut Gaschromatogramm (15% SE 30, 210°C, 40 psi, N₂) und ¹H-NMR-Spektrum enthielt die

Flüssigkeit: 55% (90), 35% (89) und 10% Ausgangsverbindung (87).

Ausbeute von (90) bezogen auf (87): 42%
(Lit.³⁸ Ausbeute 25%)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 50

(CDCl₃) τ : 4.08(d, J=7Hz, J=0.8Hz, 1H), 5.66(t, J= Hz, 1H),
7.4(m, 4H), 7.7-8.4(m, 15H)

IR-Spektrum Nr. 51

(KBr) 3040, 2940, 2870, 1695, 1640, 1230, 945, 860,
790, 765, 690, 545 cm⁻¹

19.1. Thermolyse von 3,4endo/exo-Dichlorbicyclo

[3.2.1]octa-2,6-dien (46)

17.5 g (0.1 mol) 3,4endo/exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]
octa-2,6-dien (46) wurden in einem 50 ml Druckkolben
50 Stunden bei einer Temperatur von 160°C belassen und
anschließend destilliert. Die erhaltenen 16.6 g (95%)
enthielten die Ausgangsverbindungen (46.1.) und (46.2.)
in gleichem Mischungsverhältnis. (¹H-NMR-spektroskopisch
ermittelt)

exo-Dichlorid (46.1.) 80%

endo-Dichlorid (46.2.) 20%

20.0. Darstellung von Methoxy-triäthylzinn⁹⁶⁾

16.1 g Natrium (0.7 g-Atom) wurden in 500 ml gereinigtem Methanol gelöst. Nach 30 min ließ man bei Raumtemperatur 164.7 g (0.7 mol) Triäthylzinchlorid langsam hinzutropfen und kochte 3h unter Rückfluß. Danach wurde rasch filtriert, mehrfach mit wasserfreiem Methanol gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 135 g (83%) Methoxy-triäthylzinn vom Siedepunkt 68°-70°C/12Torr.
(n_D^{20} 1.4768)
(Lit.⁹⁶⁾ Ausbeute 83%, Sdp. 79°-80°C/17Torr)

¹H-NMR-Spektrum Nr. 60

(CCl₄) τ : 6.38(s, 3H), 7.9-9.4(m, 15H , spin-Spin-kopplungen mit den Isotopen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn)

20.1. Darstellung von 3-Buten-2-oxy-triäthylzinn
und Umwandlung zu Methylvinylketon

5.76 g (80 mmol) 3-Buten-2-ol wurden mit 22.8 g (96 mmol) Methoxy-triäthylzinn in 150 ml Toluol acht Stunden unter Rückfluß gehalten, wobei Methanol azeotrop abdestilliert wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergab die Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne 20.5 g (92%) 3-Buten-2-oxy-triäthylzinn vom Siedepunkt 88°C/12 Torr.

¹H-NMR-Spektrum Nr. 61

(CCl₄) τ : 4.0(m,1H), 4.7-5.2(m,2H), 5.7(p,1H), 7.8-9.2
(m,18H)

13.9 g (50 mmol) 3-Buten-2-oxy-triäthylzinn
wurden mit 20.7 g (90 mmol) Methoxy-triäthylzinn
in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt und mit 4 g (50 mmol)
Brom bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min umgesetzt.
Nach Zugabe von 5% Thiosulfatlösung und 5% Kalium-
hydroxidlösung wurde fünfmal ausgeäthert und die
Extrakte mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung
gewaschen. Nach Destillation über Hydrochinon erhielt
man 2.8 g (85%) Methylvinylketon vom Siedepunkt 33°C/
100Torr. (identifiziert durch ¹H-NMR-Spektrum)

20.2. Darstellung von Pyridinium-chlorochromat-(VI)³²⁾

Zu 184 ml Salzsäure (6M, 1.1mol) wurden unter inten-
sivem Rühren 100 g (1 mol) Chrom(VI)-oxid p.a. hinzu-
gefügt. Nach fünf Minuten wurde auf 0°C gekühlt und
79.1 g (1 mol) gereinigtes Pyridin hinzugetropft.
Nach weiteren 30 min kühlte man auf -20°C ab, filtrierte
rasch und wusch mit 50 ml wasserfreiem Äther. Nach
Trocknen im Exikkator (Vakuum) wurden 180 g (84%) gelb-
orangene Kristalle erhalten.(Lit.³²⁾ Ausbeute 84%)

Bei Verwendung von ungereinigtem CrO₃ ist das
Reagenz wenig lagerfähig und bei Oxidationen treten
Zersetzung ein.

Literaturverzeichnis

- 1) P. Garrat und P. Vollhard, Aromatizität, S. 119
G. Thieme Stuttgart 1973
- 2) a. S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und
J.M. Nicholson, J.Amer. Chem. Soc. 89,3656
(1967);
b. J.M. Brown und J.L. Occolowitz, J. Chem.
Soc. 411, B (1968)
- 3) S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und
E.C. Friedrich, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3267 (1965)
- 4) S. Winstein, Chem. Soc. Special Publ. 21, 5(1967);
S. Winstein, G. Moshuk, K. Kiecke, und M. Ogliaruso,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2624 (1973)
- 5) M. Sakai, J.C.S. Chem. Commun. 6 (1974)
- 6) M.J. Goldstein und R. Hoffmann,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193(1971)
- 7) R.W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und
A. Schweig, Angew. Chem. 84, 533 (1972)
- 8) M.T. Reetz, R.W. Hoffmann, W. Schäfer und A. Schweig,
Angew. Chem. 85, 45 (1973)
- 9) R.W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. 108,119 (1975)
- 10) H. Hart und M. Kuzuya,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 1551 (1976)
- 11) R.E. Leone, J.C. Barborak und P.von R. Schleyer,
Carbonium Ions, Band 4, S. 1837
Wiley-Interscience, New York 1973
- 12) R.E. Leone und P.von R. Schleyer,
Angew. Chem. 72, 889 (1970)

- 13) A. Maercker, P. Gütnlein und H. Wittmayer,
Angew. Chem. 85, 823 (1973)
- 14) J.B. Grutzner und M.V. Moncur,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 6449 (1973)
- 15) R.R. Sauers und R.W. Ubersax,
J. Org. Chem. 31, 495 (1966)
- 16) J.B. Grutzner und S. Winstein,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6562 (1968)
- 17) a. Homoenolisierung:
A. Nickon, J.L. Lambert, R.O. Williams und
N.H. Werstiuk, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3354 (1966)
b. Homoketonisierung:
A. Nickon, J.J. Frank, D.F. Corey und Y-i Lin,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 7574 (1974)
- 18) J.B. Stothers, A.L. Johnson, N.W. Petersen und
M.B. Rampersad, Can. J. Chem. 52, 4143 (1974)
- 19) G. Rücker, Angew. Chem. 85, 895 (1973)
- 20) Natural Products Chemistry
K. Nakanishi, T. Goto, S. Ito, S. Natori und
S. Nozoe, Academic Press New York 1974
Band 1, Kap. 3, S. 39
- 21) E.J. Corey und S. Nozoe,
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3527 (1963)
- 22) hrys Bryant in Rodd's Chemistry of Carbon
Compounds, Band II^C, S. 256-366
Elsevier Amsterdam 1969
- 23) R.W. Hoffmann und W. Lilienblum,
noch unveröffentlicht

- 24) N. Hauer, Diplomarbeit Mai 1976,
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
- 25) G. Maier, Valenzisomerisierungen S. 57
Verlag Chemie Weinheim 1972
- 26) G.W. Klumpp, J.W.F. Barnick, A.H. Veefkind und
F. Bickelhaupt,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 766 (1969)
- 27) G.W. Klumpp, G. Ellen und F. Bickelhaupt,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 474 (1969)
- 28) C. Djerassi, R.K. Ingle und A. Bowers,
J. Org. Chem. 21, 1547 (1956)
FuBnote 10
- 29) Oxidation in Organic Chemistry
K.B. Wiberg
Teil A, Kap. 2, S. 69
Academic Press New York 1965
- 30) K.L. Pritzner und J.G. Moffat
J. Amer. Chem. Soc. 87, 5661 (1965)
- 31) R.W. Hoffmann und K. Hirsch,
Liebigs Ann. Chem. 727, 223 (1969)
- 32) E.J. Corey und J.W. Suggs,
Tetrahedron Letters 2647 (1975)
- 33) W. Lotsch und A.S. Kende,
Angew. Chem. 83, 581 (1971)
- 34) R. Ratcliffe und R. Modehurst,
J. Org. Chem. 35, 4000 (1970)
- 35) P.K. Freeman und D.G. Kuper,
Chem. Ind. (London) 424 (1965)

- 36) K. Saigo, A. Morikawa und T. Mukaiyama,
Chem. Lett. (Japan) 145 (1975)
- 37) Org. Synth. 44, 12 (1964)
- 38) W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. La Prade,
J. Org. Chem. 28, 2200 (1963)
- 39) C.W. Jefford, U. Burger und F. Delay,
Helv. Chim. Acta 56, 1083 (1973)
- 40) W. Kraus, G. Klein, H. Sadlo und W. Rothenwöhrer,
Synthesis 485 (1972)
- 41) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge,
Kap. 7, S. 209, Verlag Chemie Weinheim 1969
- 42) E.V. Dehmlow, Tetrahedron 28, 175 (1972)
- 43) G.W. Klumpp, A.H. Veefkind, W.L. de Graaf und
F. Bickelhaupt, Liebigs Ann. Chem. 706, 47 (1967)
- 44) W.V.E. Doering und A.K. Hoffmann,
J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)
- 45) W.E. Parham und E.E. Schweizer,
J. Org. Chem. 24, 1733 (1959)
- 46) P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel
und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967)
- 47) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz,
Tetrahedron Letters 4659 (1969)
- 48) W.M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 740 (1961)
- 49) D. Seyferth, J.M. Burlitch und J.K. Heeren,
J. Org. Chem. 27, 1941 (1962)

- 50) Übersichtsartikel:
a. J. Dockx, *Synthesis* 441 (1973)
b. E.V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974)
c. M. Makosza, *Pure Appl. Chem.* 43, 439 (1975)
- 51) W.P. Weber, G.W. Gockel und I.K. Ugi,
Angew. Chem. 85, 867 (1973)
- 52) A. Merz und G. Märkl,
Angew. Chem. 85, 867 (1973)
- 53) A. Merz, *Angew. Chem.* 85, 868 (1973)
- 54) T. Hiyama, M. Tsukanaka und H. Nozaki,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 3713 (1974)
- 55) M. Makosza und M. Ludwikow,
Angew. Chem. 86, 744 (1974)
- 56) Le Van Chau und M. Schlosser,
Synthesis 112 (1973)
- 57) T. Hiyama, H. Sawada, M. Tsukamaka und H. Nozaki,
Tetrahedron Letters 3013 (1975)
- 58) G.W. Klumpp und P.M. Kwantes,
Tetrahedron Letters 707 (1976)
- 59) C.W. Jefford, n Tanda Kabengele, J. Kovacs und
U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 57, 104 (1974)
- 60) C.W. Jefford, n Tanda Kabengele, J. Kovacs und
U. Burger, *Tetrahedron Letters* 257 (1974)
- 61) C.W. Jefford, V. de los Heros und U. Burger,
Tetrahedron Letters 703 (1976)
- 62) R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1475 (1968)
- 63) *Org. Synth.* 48, 68 (1968)
- 64) R.W. Hoffmann, F. Frickel und K. Blatt,
Chem. Ber. 108, 831 (1975)

- 65) B. Halton, M.A. Battiste, h. Kehberg, C.L. Deyrup
und M.E. Brennman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5964 (1967)
- 66) P.R. Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961)
- 67) vergl. R.M. Coates und J.L. Kirkpatrick,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4883 (1970)
- 68) P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1856
(1964)
- 69) Ähnliche Ergebnisse wurden von G.W. Klumpp ge-
funden (pers. Mitteilung, G.W. Klumpp, 1975)
- 70) R. Aumann und J. Knecht,
Chem. Ber. 109, 174 (1976)
- 71) A.F. Diaz, M. Sakai, D.L. Harris und S. Winstein,
Tetrahedron Letters 303 (1971)
- 72) T. Olbricht, Diplomarbeit 1972, S. 54,
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
- 73) W. Kirmse und T. Olbricht,
Chem. Ber. 108, 2616 (1975)
- 74) J.M. Brown, Chem. Commun. 13, 638 (1967)
- 75) J. Meinwald, S.S. Labana und M.S. Chadha,
J. Amer. Chem. Soc. 85, 582 (1963)
- 76) K. Sasse in Methoden der organischen Chemie
(Houben-Weyl) Band XII, 1, S. 82
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963
- 77) vergl. 2b) S. 418
- 78) C. Cupas, W.E. Watts und P. von R. Schleyer,
Tetrahedron Letters 2503 (1964)
- 79) G.A. Russell, G.W. Holland, K-Y. Chang, R.G. Keske,
J. Mattox, C. Chung, K. Stanley, K. Schmitt,

- K. Blankespoor und Y. Kosugi,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 7237 (1974)
- 80) J.B. Grutzner und M.V. Moncur,
J.Org. Chem. 39, 1604 (1974)
- 81) J. Hartmann und M. Schlosser,
Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976)
- 82) Z. Goldschmidt, U. Gutman, Y. Bakal und A. Worchel,
Tetrahedron Letters 3759 (1973)
- 83) W. Kirmse und T. Olbricht, Synthesis 174 (1975)
- 84) B.B. Jarvis und J.P. Govoni,
J. Org. Chem. 37, 1568 (1972)
- 85) C.W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2183 (1965)
- 86) R.C. de Selms und C.M. Combs,
J. Org. Chem. 28, 2206 (1963)
- 87) R.R. Sauers, J.A. Beisler und H. Feilich,
I. Org. Chem. 32, 569, (1967)
- 88) H. Günther, NMR-Spektroskopie,
Kap. IV, S. 123
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 89) K. Sustmann und K.H. Gellert,
Chem. Ber. 109, 345 (1976)
- 90) G. Brauer, Handbuch der präp. anorganischen
Chemie, 1. Band, 2. Auflage S. 139
F. Enke Verlag Stuttgart 1960
- 91) a. Organic Reactions, Band VII, S. 395
John Wiley New York 1953
b. vergl. 91)a. S. 392

- 92) J. Meinwald in Org. Synth. 45, 77 (1965)
- 93) E.W. Turnblom und Th.J. Katz,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 1049 (1971)
- 94) M. Rey und A.S. Dreiding,
Helv. Chim. Acta 48, 1985 (1965)
- 95) R.R. Sauers und A. Shurpik,
J. Org. Chem. 33, 799 (1968)
- 96) J.G. Noltes,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 799 (1965)
- 97) E.J. Corey und H.E. Ensley,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6908 (1975)

LEBENS LAUF

Am 19.7.1944 wurde ich als zweites Kind des Diplom-Chemikers Dr. phil. Friedrich Wetter und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Stein, in Dorsten/NRW geboren.

25.2.1966	Abitur am Albert-Schweitzer-Gymnasium in Marl/NRW
SS 1966 - SS 1967	Studium der Chemie und Volkswirtschaft in Kiel
ab WS 1967/68	Studium der Chemie in Marburg
27.11.1969	Vordiplom
14.07.1972	mündliche Diplomprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von September 1972 bis Februar 1974 unter der Anleitung von Prof. Dr. R.W. Hoffmann im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn an.

Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von März 1974 bis Mai 1976.

Nach mehrsemestriger Tätigkeit als Tutor und wissenschaftliche Hilfskraft war ich vom 1.8.1973 bis 30.11.1974 als nebenamtlicher Lehrer an der Martin-Luther-Schule in Marburg angestellt.

Seit dem 1.3.1974 werde ich als wissenschaftliche Hilfskraft aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Am 14.3.1975 heiratete ich die Krankengymnastin Gudrun Wetter-Hedenkamp.

